

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 5月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-144092

[ST.10/C]:

[JP2003-144092]

出 願 人

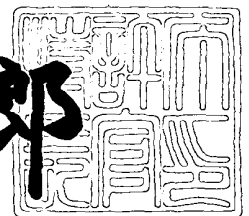
Applicant(s):

富士電機株式会社

2003年 6月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044668

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00510

【提出日】 平成15年 5月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/738
G11B 5/673

【発明の名称】 垂直磁気記録媒体およびその製造方法

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

【氏名】 河田 泰之

【特許出願人】

【識別番号】 000005234

【氏名又は名称】 富士電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077481

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷 義一

【選任した代理人】

【識別番号】 100088915

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 和夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-259287

【出願日】 平成14年 9月 4日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-306144

【出願日】 平成14年10月21日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 31415

【出願日】 平成15年 2月 7日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013424

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707403

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 垂直磁気記録媒体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性の基板上に磁性層を備えている垂直磁気記録媒体であって、

前記磁性層は、第 1 の磁性層である C o 層と第 2 の磁性層である P t 層または P d 層とを交互に多層積層して構成され、当該第 1 の磁性層または第 2 の磁性層の少なくとも一方の磁性層には、R u、T a、N b、M o、M n、C r、S i、N i のうちの少なくとも 1 種類の金属元素または金属酸化物が添加されていることを特徴とする垂直磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記添加の量は、1 ～ 1 5 m o l % の濃度範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記第 2 の磁性層は P t 層であり、前記第 1 および第 2 の磁性層中にはともに S i 酸化物が添加され、前記第 1 の磁性層である C o 層中の S i 酸化物添加量が 5 ～ 1 1 m o l %、前記第 2 の磁性層である P t 層中の S i 酸化物添加量が 1 ～ 8 m o l %であることを特徴とする請求項 2 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 4】 前記第 1 の磁性層および第 2 の磁性層の各々は、0. 2 ～ 0. 8 n m および 0. 0 5 ～ 1. 2 n m の厚みを有していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 5】 前記磁性層と前記基板との間に下地層を備え、前記磁性層は当該下地層の直上に設けられていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 6】 前記下地層は、P t 膜、P d 膜または R u 膜もしくは P t / P d 積層膜の何れかであることを特徴とする請求項 5 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 7】 前記下地層の厚みは、1 ～ 2 0 n m であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 8】 前記基板と前記下地層との間に当該下地層の結晶配向を制御

するための配向制御層を備えていることを特徴とする請求項 5 乃至 7 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 9】 前記配向制御層は、第 1 の配向制御層と第 2 の配向制御層とを積層させて構成されており、

当該第 2 の配向制御層の組成が、前記下地層を c 軸結晶配向させるように設定されていることを特徴とする請求項 5 乃至 8 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 10】 前記第 1 の配向制御層は Ta 層であり、前記第 2 の配向制御層は NiFeCr 層、NiFeNbB 層または NiFeSi 層のうちの何れかであることを特徴とする請求項 9 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 11】 前記第 1 の配向制御層の厚みは 1 ～ 10 nm、前記第 2 の配向制御層の厚みは 5 ～ 20 nm の範囲に設定されていることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 12】 前記非磁性基板と前記第 1 の結晶配向制御層との間に、軟磁性の裏打ち層が設けられていることを特徴とする請求項 9 乃至 11 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 13】 前記裏打ち層は、CoZrNb または CoZrTa 合金組成を有し、50 ～ 400 nm の膜厚であることを特徴とする請求項 12 に記載の垂直磁気記録媒体。

【請求項 14】 垂直磁気記録媒体の製造方法であって、

非磁性の基板上に、第 1 の磁性層である Co 層と第 2 の磁性層である Pt 層または Pd 層を交互に多層積層して磁性層成膜するステップを備え、

当該磁性層成膜は、Ru、Ta、Nb、Mo、Mn、Cr、Si、Ni のうちの少なくとも 1 種類の金属元素または金属酸化物が 1 ～ 15 mol % の濃度範囲で添加されているターゲットを用いてスパッタ法により実行されることを特徴とする垂直磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 15】 前記磁性層成膜のステップは、酸素ガスを質量流量比 0.05 ～ 0.5 % の濃度範囲で添加したスパッタガスを用いて実行されることを特徴とする請求項 14 に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 16】 前記磁性層成膜に先立ち、前記基板上に Pt 膜、Pd 膜ま

たはRu膜もしくはPt/Pd積層膜のうちの何れかの下地層をスパッタ成膜するステップを備えていることを特徴とする請求項14または15に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法。

【請求項17】 前記下地層の成膜後、前記磁性層の成膜前に、前記下地層の表面を、質量流量比1～10%の酸素を混合させたガス圧0.1～10PaのArガス中に1～20秒間曝して前記下地層の表面に酸素を吸着させるステップを備えていることを特徴とする請求項16に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は垂直磁気記録媒体およびその製造方法に関し、より詳細には、高記録密度で記録再生特性に優れる垂直磁気記録媒体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のパーソナル・コンピュータやワークステーションには、記憶装置として、大容量で小型の磁気記録装置が搭載されるようになってきている。このような背景から、磁気ディスクにはさらなる高記録密度化が要求されている。

【0003】

現在実用化されている磁気記録方式は、磁化容易軸が磁気記録媒体面に平行となる「面内（長手）磁気記録方式」である。この面内磁気記録方式において記録密度を向上させるためには、記録媒体が備える磁性膜の残留磁化（Br）と磁性層膜厚（t）との積を小さくする必要があることに加え、保磁力（Hc）も増大させる必要がある。このため、磁性膜の膜厚を薄くして結晶粒径を制御するための試みがなされている。

【0004】

しかしながら、面内磁気記録方式においては、ビット長の短縮化に伴って反磁界が増加し残留磁束密度が減少するために再生出力が低下するという問題があり、さらに、結晶粒の微細化や磁性膜の薄膜化に伴って顕在化してくる「熱揺らぎ

問題」もある。このような理由から、現在では、面内磁気記録方式によって磁気ディスクをさらに高密度化することは技術的に困難であると予想されている。

【 0 0 0 5 】

一方、これらの問題を解決しつつ面記録密度を向上させるために「垂直磁気記録方式」が検討されている。垂直磁気記録方式では、磁性膜の磁化容易軸が基板面に対し垂直方向に配向するように磁気記録媒体を設計するため、磁化遷移領域において隣接する磁化同士が相互に向き合うことがなく、ビット長が短くなっても磁化が安定で、かつ、磁束の減少もなく、高密度磁気記録媒体の磁気記録方法として適している。

【 0 0 0 6 】

このような利点の反面、垂直磁気記録媒体には、磁性層中の磁性粒界相互間の領域への非磁性元素の偏析が充分に行なわれず、その結果、磁性粒間の磁氣的相互作用が大きくなり、媒体ノイズが高くなり易いという問題がある。したがって、非磁性元素の粒界偏析を促進可能な材料制御技術を開発することにより、媒体ノイズを低減させ、S N 比を向上させた上で高密度記録化を達成することが求められている。

【 0 0 0 7 】

このための公知の垂直磁気記録媒体の構成としては、例えば、アルミやガラス等の非磁性基板上に軟磁性の裏打ち層を形成し、その上に磁性層を垂直に配向させるための下地層を形成し、さらに、その上に垂直磁気記録層と保護層を形成するという「2層垂直磁気記録媒体」が知られており（例えば、特許文献1参照）、この垂直磁気記録層として、C o - C r、C o - C r - T a、C o - C r - P t などのC o 基合金からなる垂直磁化膜、P t / C o や P d / C o などの多層積層垂直磁化膜、T b - C o や T b - F e - C o などの非晶質垂直磁化膜、などの多くの多層膜構成が検討されており、なかでも、P t / C o や P d / C o などの多層積層垂直磁化膜は垂直磁気異方性が大きく、熱安定性が高く、保磁力が大きく、さらに、角型比も容易に1. 0 近傍の値が得られることなどの理由により、将来の高記録密度媒体として盛んに研究されている（例えば、特許文献2 および 3 参照）。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 2 0 3 3 0 6 号公報

【 0 0 0 9 】

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 0 2 5 0 3 2 号公報

【 0 0 1 0 】

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 1 5 5 3 2 9 号公報

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような従来の多層膜構成の垂直磁気記録媒体の媒体ノイズ低減化のレベルは未だ不十分であり、媒体ノイズをより低いものとすることで更なる記録再生特性の向上を図る必要がある。

【 0 0 1 2 】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、媒体ノイズの低減化を図り、高記録密度で記録再生特性に優れる垂直磁気記録媒体およびその製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような目的を達成するために、請求項 1 に記載の発明は、非磁性の基板上に磁性層を備えている垂直磁気記録媒体であって、前記磁性層は、第 1 の磁性層である Co 層と第 2 の磁性層である Pt 層または Pd 層とを交互に多層積層して構成され、当該第 1 の磁性層または第 2 の磁性層の少なくとも一方の磁性層には、Ru、Ta、Nb、Mo、Mn、Cr、Si、Ni のうちの少なくとも 1 種類の金属元素または金属酸化物が添加されていることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の垂直磁気記録媒体において、前記添加の量は、1～15 mol % の濃度範囲にあることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

請求項 3 に記載の発明は、請求項 2 に記載の垂直磁気記録媒体において、前記第 2 の磁性層は Pt 層であり、前記第 1 および第 2 の磁性層中にはともに Si 酸化物が添加され、前記第 1 の磁性層である Co 層中の Si 酸化物添加量が 5 ～ 1 1 m o l %、前記第 2 の磁性層である Pt 層中の Si 酸化物添加量が 1 ～ 8 m o l %であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体において、前記第 1 の磁性層および第 2 の磁性層の各々は、0. 2 ～ 0. 8 n m および 0. 0 5 ～ 1. 2 n m の厚みを有していることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体において、前記磁性層と前記基板との間に下地層を備え、前記磁性層は当該下地層の直上に設けられていることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

請求項 6 に記載の発明は、請求項 5 に記載の垂直磁気記録媒体において、前記下地層は、Pt 膜、Pd 膜または Ru 膜もしくは Pt / Pd 積層膜の何れかであることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 5 または 6 に記載の垂直磁気記録媒体において、前記下地層の厚みは、1 ～ 2 0 n m であることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

請求項 8 に記載の発明は、請求項 5 乃至 7 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体において、前記基板と前記下地層との間に当該下地層の結晶配向を制御するための配向制御層を備えていることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 5 乃至 8 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体において、前記配向制御層は、第 1 の配向制御層と第 2 の配向制御層とを積層させて構成されており、当該第 2 の配向制御層の組成が、前記下地層を c 軸結晶配

向させるように設定されていることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

請求項 1 0 に記載の発明は、請求項 9 に記載の垂直磁気記録媒体において、前記第 1 の配向制御層は T a 層であり、前記第 2 の配向制御層は N i F e C r 層、N i F e N b B 層または N i F e S i 層のうちの何れかであることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

請求項 1 1 に記載の発明は、請求項 9 または 1 0 に記載の垂直磁気記録媒体において、前記第 1 の配向制御層の厚みは 1 ～ 1 0 n m、前記第 2 の配向制御層の厚みは 5 ～ 2 0 n m の範囲に設定されていることを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

請求項 1 2 に記載の発明は、請求項 9 乃至 1 1 の何れかに記載の垂直磁気記録媒体において、前記非磁性基板と前記第 1 の結晶配向制御層との間に、軟磁性の裏打ち層が設けられていることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

請求項 1 3 に記載の発明は、請求項 1 2 に記載の垂直磁気記録媒体において、前記裏打ち層は、C o Z r N b または C o Z r T a 合金組成を有し、5 0 ～ 4 0 0 n m の膜厚であることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

請求項 1 4 に記載の発明は、垂直磁気記録媒体の製造方法であって、非磁性の基板上に、第 1 の磁性層である C o 層と第 2 の磁性層である P t 層または P d 層を交互に多層積層して磁性層成膜するステップを備え、当該磁性層成膜は、R u、T a、N b、M o、M n、C r、S i、N i のうちの少なくとも 1 種類の金属元素または金属酸化物が 1 ～ 1 5 m o l % の濃度範囲で添加されているターゲットを用いてスパッタ法により実行されることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

請求項 1 5 に記載の発明は、請求項 1 4 に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法において、前記磁性層成膜のステップは、酸素ガスを質量流量比 0 . 0 5 ～ 0 . 5 % の濃度範囲で添加したスパッタガスを用いて実行されることを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

請求項 1 6 に記載の発明は、請求項 1 4 または 1 5 に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法において、前記磁性層成膜に先立ち、前記基板上に P t 膜、P d 膜または R u 膜もしくは P t / P d 積層膜のうちの何れかの下地層をスパッタ成膜するステップを備えていることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

請求項 1 7 に記載の発明は、請求項 1 6 に記載の垂直磁気記録媒体の製造方法において、前記下地層の成膜後、前記磁性層の成膜前に、前記下地層の表面を、質量流量比 1 ～ 1 0 % の酸素を混合させたガス圧 0 . 1 ～ 1 0 P a の A r ガス中に 1 ～ 2 0 秒間曝して前記下地層の表面に酸素を吸着させるステップを備えていることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

以下に、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

【 0 0 3 1 】

図 1 は、本発明の垂直磁気記録媒体の基本的な構成例を説明するための概念図で、A 1 やガラスなどの非磁性の基板 1 上に、裏打ち層 2 と配向制御層（3 および 4）と下地層 5 と垂直配向した磁性層 6 とが順次積層され、磁性層 6 の上には保護層 7 が設けられている。

【 0 0 3 2 】

本発明の垂直磁気記録媒体の基本的特徴は、磁性層 6 を C o 層と P t 層とを多層に積層させた多層積層膜で基本構成し、かつ、これら C o 層と P t 層の双方もしくは何れか一方に S i などの金属の酸化物を添加させ、かかる構成の磁性層 6 を、磁性層 6 を構成する磁性粒相互間の磁氣的相互作用を小さくするために設けられた下地層 5 上に形成するようにした点である。ここで、下地層 5 は好ましくは、P t 膜、R u 膜、P d 膜、P t / P d 積層膜などで構成される。また、磁性層 6 に添加される金属酸化物の組成は好ましくは化学量論比を満足するものとされ、例えば S i 酸化物を添加する場合には $S i O_x$ ($0 < x \leq 2$) の組成を有するが好ましくは $S i O_2$ である。図 1 に示されている裏打ち層 2 と配向制御層（

3 および 4) は、垂直磁気記録媒体の特性向上のために下地層 5 と基板 1 との間に付加することが好ましい層であり、これらの層を備えない構成の垂直磁気記録媒体とすることも可能である。

【0033】

より具体的に説明すると、下地層 5 は Pt や Ru などの膜からなり、その厚さは例えば 1 ～ 20 nm の範囲とされる。なお、下地層 5 の表面に酸素吸着処理を施した後に磁性層 6 を形成することとすると、磁性層 6 の磁気特性を更に高めることが可能となる。すなわち、下地層 5 の表面に酸素吸着させると、この下地層 5 の上に形成される磁性層 6 の磁性粒間の磁氣的相互作用が抑制され、Hc 付近での磁化曲線の傾きが緩やかとなり、記録再生が容易化するという利点がある。

【0034】

磁性層 6 は、Co/Pt の多層積層膜で基本構成されており、この多層積層膜を構成する第 1 の磁性層 6a である Co 層と第 2 の磁性層 6b である Pt 層の双方には、Si 酸化物 (SiO_x) が添加されて、Co-SiO₂/Pt-SiO₂ などの組成を有する多層積層膜とされる。Si 酸化物は 1 ～ 15 mol % の濃度範囲で添加されることが好ましく、例えば、Co 層への Si 酸化物添加量を 5 ～ 11 mol %、Pt 層への Si 酸化物添加量を 1 ～ 8 mol % とする。

【0035】

なお、上記説明では Co 層と Pt 層の双方に Si 酸化物を添加することとしたが、既に説明したように、Co 層または Pt 層の何れかにのみ Si 酸化物を添加するようにしてもよい。また、磁性層 6 を Co/Pt の多層積層膜で構成するかわりに Co/Pd の多層積層膜で構成するようにしてもよい。Co/Pd 多層積層膜構成とする場合も、Co 層と Pd 層の双方に Si 酸化物を添加してもよく、Co 層または Pd 層の何れかにのみ Si 酸化物を添加するようにしてもよい。さらに、Si 酸化物にかえて（あるいは Si 酸化物とともに）、Ru、Ta、Nb、Mo、Mn、Cr、Ni のうちの少なくとも 1 つの金属または金属酸化物を添加するようにしてもよい。

【0036】

本発明の垂直磁気記録媒体において、表面に酸素吸着させた下地層 5 を設ける

のは、この下地層5上に形成される磁性層6の保磁力(Hc)付近の磁化曲線の傾きを制御するためであり、磁性層6にCo/Ptの多層積層膜を用いるのは、Co-Cr合金などの磁性層に比較してHcが大きく角形比が容易に1となり、界面磁気異方性を利用して大きな結晶磁気異方性が得られるからである。また、これらの多層積層膜を構成するCo層とPt層の双方もしくは一方にSi酸化物を添加するのは、媒体のHcの更なる向上と記録再生特性を向上させるためである。すなわち、Si酸化物を添加することでCo層および/またはPt層を構成する磁性粒間に非磁性のSi酸化物を偏析させて個々の磁性粒の微細化・孤立化を図っている。このようにすることで、Si酸化物を添加させないCo/Ptなどの磁性層に比べてHcを大きくすることができ、高記録密度化を可能としている。

【0037】

磁性層6を構成する各層の厚みは、目的とする磁気特性に応じて変更可能であるが、例えば、Co層の膜厚は0.2~0.8nm、Pt層の膜厚は0.05~1.2nmであり、好ましくは、Co層の膜厚を0.2~0.5nm、Pt層の膜厚を0.05~0.25nmの範囲に設定する。なお、この磁性層6はArを成分として含むガスをスパッタガスとして用いてスパッタリング法で成膜される。スパッタガスは、純Arガスのほか、KrとArの混合ガスやXeとArの混合ガスなどを用いてもよく、このようなスパッタガスに酸素ガスを質量流量比0.05~0.5%の範囲で添加するようにしてもよい。

【0038】

配向制御層(3および4)は、下地層5の結晶配向性(c軸配向性)を高めるために設けられるもので、好ましくは、第1の配向制御層3であるTa層と第2の配向制御層4であるNiFeCr層とを積層させた2層構造として構成される。なお、第2の配向制御層はNiFeNbB層やNiFeSi層であってもよい。下地層5のc軸配向性を高めることで、この下地層5の上に設けられる磁性層6の結晶配向性も向上し磁気特性を更に高めることが可能となる。例えば、Ta層とNiFeCr層の2層構造として構成する場合には、Ta層およびNiFeCr層の膜厚は各々、1~10nmおよび5~20nmとすることが好ましく、

N i F e C r 層の組成を N i が 5 0 ~ 7 0 a t %、F e が 1 0 ~ 2 0 a t %、C r が 2 0 ~ 3 0 a t % の範囲として下地層 5 である R u 膜などの結晶性と配向性とを低下させないように適正に設定される。

【 0 0 3 9 】

裏打ち層 2 は、記録ヘッドでの書き込み能力を増大させるために設けられるもので、例えば、5 0 ~ 4 0 0 n m の厚みの軟磁性膜であり、その組成は例えば C o Z r N b や C o Z r T a の組成とすることができる。

【 0 0 4 0 】

以下に、実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。

(実施例 1)

本実施例では、基板 1 をガラス基板、裏打ち層 2 を C o Z r N b 膜、下地層 5 を P t 膜、保護層 7 をカーボン膜とし、磁性層 6 を、C o N i - S i O ₂ 組成の第 1 の磁性層 6 a である C o 層と P t 組成の第 2 の磁性層 6 b である P t 層 6 b とを多層積層させて構成した例について説明する。

【 0 0 4 1 】

この垂直磁気記録媒体の製造方法は以下のとおりである。基板 1 は厚み 1 m m で直径 3 . 5 インチのガラス基板であるが、その径や厚さは本質的ではなく、基板 1 として N i - P メッキされ適切なテクスチャーが形成された A l 基板などでもよい。

【 0 0 4 2 】

基板 1 を十分に洗浄したのちに、C o Z r N b 膜を成膜して裏打ち層 2 をスパッタリング法により形成する。本実施例で用いたスパッタターゲットは、8 7 a t % C o - 5 a t % Z r - 8 a t % N b 組成である。スパッタガスとしては A r ガスを用い、A r ガス圧約 1 P a で室温にて約 2 0 0 n m の厚さに成膜した。なお、C o Z r N b 膜は、室温成膜した非晶質状態でも十分な軟磁気特性を有する。

【 0 0 4 3 】

この C o Z r N b 膜の上に連続して、P t の下地層 5 をスパッタ成膜する。用いたターゲットは純 P t である。K r ガスに質量流量比 4 % の A r ガスと質量流

量比0.2%の O_2 ガスを混合させた混合ガスでスパッタを行い、膜厚約10nmの厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約5Paである。

【0044】

次に、このPtの下地層5の上に、 $CoNi-SiO_2/Pt$ 多層積層膜からなる磁性層6をスパッタリングにより形成する。用いたターゲット組成は、Co層については95at%Co-5at%Ni組成の合金に10mol%の SiO_2 を添加したものであり、Pt層については純Ptである。これら2つのターゲットを同時に放電してスパッタさせながら回転することで、 $CoNi-SiO_2$ 層とPt層とを交互に積層させる。具体的には、KrまたはXeガスに質量流量比4%のArガスと質量流量比0.2%の O_2 ガスを混合させた混合ガスでスパッタを行い、膜厚は $CoNi-SiO_2$ 層が0.45nm、Pt層が0.4nmである。成膜される $CoNi-SiO_2$ 層の組成は、用いたターゲットの組成を反映して、90mol% (95at%Co-5at%Ni) - 10mol% SiO_2 となる。なお、この成膜は室温で行っており、ガス圧は5Paである。

【0045】

最後に、磁性層6の最表面に保護層7としてカーボン膜をスパッタリング法により形成する。ターゲットをカーボン、スパッタガスをArガスとし、膜厚約7nmで成膜した。なお、成膜温度は室温、Arガス圧は約1Paである。

【0046】

図2～4は、磁性層6の成膜時のスパッタガスが磁性層6の特性に与える影響を調べた結果を説明するための図で、図2は、純Co層（すなわち、Niおよび SiO_2 は添加していない）と純Pt層とを、Ar、Kr、または、Xeガスをスパッタガスとして多層積層させた膜の、Pt層膜厚と保磁力との関係を示す図で、この図において、縦軸が保磁力 H_c 、横軸がPt膜厚である。

【0047】

Arガスを用いてスパッタ成膜するとPt膜厚0.2nmのときに最大保磁力約4000Oeを示すが、Krガスを用いるとPt膜厚0.75nmで最大保磁力約4800Oeが得られ、Xeガスを用いるとPt膜厚1.0nmで最大保磁力約6000Oeが得られる。このように、スパッタガスの種類により最大保磁

力を与える Pt 膜厚が異なり、スパッタガスとして Kr や Xe を用いることとすれば、Ar ガスを用いる場合よりも高い保磁力を有する垂直磁気記録媒体が作製可能であることが分る。

【0048】

図3は、純Co層と純Pt層とを、Ar、Kr、または、Xeガスをスパッタガスとして多層積層させた磁性層6を備えた媒体の、磁化曲線のHc付近の傾き(α)のPt層膜厚依存性を説明するための図で、この図において、縦軸が傾き α 、横軸がPt膜厚である。磁化曲線の傾き α は、磁性層6を構成する磁性粒相互間の磁氣的な相互作用の大きさを示す指標であり、この値が小さい方が好ましいとされる。

【0049】

Arガスでスパッタ成膜したものは α 値が3以上であるのに対して、KrやXeガスを用いてスパッタ成膜すると α 値は略1となり、磁性粒間の磁氣的相互作用が低減されているのがわかる。すなわち、KrやXeガスを用いて磁性層6をスパッタ成膜すると、磁性粒相互間の磁氣的相互作用を抑制することができ、その結果、媒体ノイズが低減されることを意味している。

【0050】

図4は、純Co層と純Pt層とを、Ar、Kr、または、Xeガスをスパッタガスとして多層積層させた膜の、保磁力Hcのスパッタガス圧依存性を説明するための図で、この図において、縦軸が保磁力、横軸がガス圧である。これらのCo層とPt層の各厚みは、各ガス種の最大保磁力が得られる膜厚の近傍とし、具体的には、Arの場合はCo層を0.44nm、Pt層を0.26nmとし、Xeの場合はCo層を0.43nm、Pt層を0.87nmとし、Krの場合はCo層を0.44nm、Pt層を0.72nmの膜厚とした。

【0051】

Arガスの場合は、10Paまでの圧力範囲ではガス圧が高いほどHcも高くなる。これに対して、Krガスの場合は最大保磁力を示す圧力が6.5Paとなり、Xeガスでは5Paのガス圧で最大保磁力が得られる。また、KrガスとXeガスの場合には、最大保磁力そのものの値もArガスの場合よりも高くなるこ

とがわかる。

【 0 0 5 2 】

表 1 は、A r、K r、X e の各スパッタガスを用いて成膜した磁性層 6 を備える垂直磁気記録媒体の結晶磁気異方性を評価した結果を纏めたものである。結晶磁気異方性定数 (K u) が大きいほどその媒体は熱安定性が高く優れたものとなる。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

スパッタガス	K u (erg/cc)
A r	2.26×10^6
K r	3.60×10^6
X e	3.57×10^6

【 0 0 5 4 】

この表に示すように、A r ガスに比較して、K r ガスやX e ガスを用いてスパッタ成膜した磁性層 6 を備える媒体は高い結晶磁気異方性を示すことがわかる。

【 0 0 5 5 】

表 2 は、磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて測定した、各媒体の磁性層 6 の磁気クラスタサイズを纏めた結果であり、磁気クラスタサイズが小さいほど高記録密度に有利になる。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

スパッタガス	磁気クラスタサイズ (nm)
A r	4 7
K r	3 7
X e	3 6

【0057】

この表から分るように、A r ガスに比べてK r ガスやX e ガスをスパッタガスとして用いることで磁気クラスタサイズを小さくすることができ、記録密度の向上に有利である。すなわち、磁性層 6 の成膜に際しては、K r ガスやX e ガスをスパッタガスとして用いることにより、垂直磁気記録媒体の磁気特性の向上を図ることが可能となる。

【0058】

以上説明した結果をもとに、スパッタガスとしてK r ガスを選び、C o 層に上述した種々の元素を添加させて記録再生特性の向上を図ることとした。

【0059】

図 5 は、磁性層 6 の成膜時のスパッタガス中に酸素ガスを添加する効果を説明するための図で、磁性層を構成するC o 層に、N i、T a、N b、M o、M n、C r、S i の各元素を添加するとともに、スパッタガスであるK r ガスに質量流量比 0 ～ 0. 2 % の酸素ガスを添加させてスパッタを行って作製した垂直磁気記録媒体の保磁力の酸素添加量依存性で、この図において、縦軸が保磁力、横軸が酸素添加量である。

【0060】

保磁力の酸素添加量依存性は添加元素の種類によって異なるものの、酸素添加により保磁力が向上することが確認される。これは、添加元素が雰囲気中の酸素により酸化されて酸化物を形成してC o 粒子間に析出する結果、C o 粒子相互間の磁氣的相互作用が低減されたものと考えられ、この事実は後述する記録再生特

性の向上にも寄与し得るものである。

【0061】

図6は、Co層に5at%Niを添加した層（95at%Co-5at%Ni層）をPt層と多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体（媒体A）、および、95at%Co-5at%Ni層にSiO₂を10mol%添加した層（90mol%（95at%Co-5at%Ni）-10mol%SiO₂）をPt層と多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体（媒体B）の記録再生特性（SN特性）を説明するための図で、この図の縦軸はSN比（SNR）、横軸は線記録密度である。また、比較のため、純Co層とPt層を多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体（媒体C）の記録再生特性（SN特性）も同時に示している。なお、これらの媒体の磁性層はすべて、Krガスに質量流量比0.2%の酸素ガスを添加させてスパッタ成膜したものであり、記録再生特性の評価は面内媒体用のリングヘッドを用いて実行した。

【0062】

媒体Cでは400kFCI程度の記録密度までしか記録再生できないが、媒体Aでは媒体Cに比べて200kFCI以上の領域でSNRが顕著に向上しており、550kFCIまでは十分に記録再生が行えることが確認された。また、媒体Bでは媒体AよりもさらにSNRが改善されている。このように、Co層にNiやSiO₂などの金属や酸化物を添加することで記録再生特性が向上し、記録密度の向上に効果的であることが確認された。

【0063】

（実施例2）

本実施例では、磁性層6をCoRu/Pt多層積層構造とし、裏打ち層2としてCoZrNb膜を用いた垂直磁気記録媒体を作製した。

【0064】

この垂直磁気記録媒体の製造方法は以下のとおりである。基板1は厚み1mmで直径3.5インチのガラス基板としたが、その径や厚さは本質的ではなく、基板1としてNi-Pメッキされ適切なテクスチャーが形成されたAl基板などでもよい。

【 0 0 6 5 】

基板 1 を十分に洗浄したのちに、C o Z r N b 膜を成膜して裏打ち層 2 をスパッタリング法により形成する。本実施例で用いたスパッタターゲットは、8 7 a t % C o - 5 a t % Z r - 8 a t % N b の組成である。スパッタガスとして A r ガスを用い、A r ガス圧約 1 P a で室温にて約 2 0 0 n m の厚さに成膜した。なお、C o Z r N b 膜は、室温成膜した非晶質状態でも十分な軟磁気特性を有する。

【 0 0 6 6 】

この C o Z r N b 膜の上に連続して、P t の下地層 5 をスパッタ成膜する。用いたターゲットは純 P t である。K r ガスに質量流量比 4 % の A r ガスおよび質量流量比 0 . 2 % の O ₂ ガスを混合させた混合ガスでスパッタを行い、膜厚約 1 0 n m の厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約 5 P a である。

【 0 0 6 7 】

次に、この P t の下地層 5 の上に、C o R u / P t 多層積層膜からなる磁性層 6 をスパッタリングにより形成する。用いたターゲット組成は、C o 層について 9 5 a t % C o - 5 a t % R u 、P t 層について純 P t であり、これらのターゲットを同時に放電してスパッタさせながら回転することで C o R u 層と P t 層とを交互に積層させる。K r ガスに質量流量比 4 % の A r ガスと質量流量比 0 . 2 % の O ₂ ガスを混合させた混合ガスでスパッタを行い、膜厚は C o R u 層が 0 . 4 5 n m 、P t 層が 0 . 8 n m である。なお、この成膜は室温で行っており、ガス圧は 5 P a である。

【 0 0 6 8 】

最後に、磁性層 6 の最表面に保護層 7 としてカーボン膜をスパッタリング法により形成する。ターゲットをカーボン、スパッタガスを A r ガスとし、膜厚約 7 n m で成膜した。なお、成膜温度は室温、A r ガス圧は約 1 P a である。

【 0 0 6 9 】

図 7 は、C o 層に 5 a t % の R u を添加した層（9 5 a t % C o - 5 a t % R u 層）を P t 層と多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体（媒体 D）、および、9 5 a t % C o - 5 a t % R u 層に O ₂ を 0 . 2 m o l % 添加した層（

94. 8mol% (95at%Co-5at%Ru) - 0.2mol%O₂) 層) をPt層と多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体 (媒体E) の記録再生特性 (SN特性) を説明するための図で、この図の縦軸はSNR、横軸は線記録密度である。また、比較のため、純Co層とPt層を多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体 (媒体F) の記録再生特性 (SN特性) も同時に示している。なお、これらの媒体の磁性層はすべて、Krガスに質量流量比0~0.2%の酸素ガスを添加させてスパッタ成膜したものであり、記録再生特性の評価は面内媒体用のリングヘッドを用いて実行した。

【0070】

媒体Fでは500kFCI程度の記録密度までしか記録再生できていないが、媒体Dでは媒体Fに比べてSNRが向上しており、500kFCIまでは十分に記録再生が行えることが確認された。また、媒体Eでは媒体DよりもさらにSNRが改善されている。

【0071】

このように、Co層にRuを添加すること、または、同時にO₂を添加することで記録再生特性が向上し、記録密度の向上に効果的であることが確認された。

【0072】

(実施例3)

本実施例の垂直磁気記録媒体は、図1に示したとおり、Alなどの非磁性の基板1上に、軟磁性の裏打ち層2と、第1の配向制御層3と、第2の配向制御層4と、下地層5と、多層積層構造の磁性層6と、カーボンの保護層7とが順次積層されて構成されている。

【0073】

磁性層6として第1の磁性層6aであるCo-SiO₂層と第2の磁性層6bであるPt層とを交互に多層積層されたCo-SiO₂/Ptを用いることとし、CoにSiO₂を添加することでCo粒子間に非磁性のSiO₂を偏析させてCo粒子の微細化・孤立化を図っている。このCo-SiO₂層中のSiO₂添加量は、好ましくは2~15mol%、更に好ましくは5~11mol%と設定される。

【0074】

また、下地層5として、表面に酸素吸着させたRu下地層を用いることにより、Hc付近での磁化曲線の傾きを緩やかにして垂直磁性層の粒子間の磁氣的相互作用を小さくし、記録再生を容易化している。

【0075】

さらに、Ruの下地層5の結晶をc軸配向させて保磁力を向上させることを目的として、結晶配向制御用に第1の配向制御層3としてTa層、第2の配向制御層4としてNiFeCr層を用いる。この場合のNiFeCr層の組成は、NiFeCr層上に設けられるRuの下地層5の結晶性向上と結晶配向制御性を低下させない範囲で適宜選択され、例えば、Niが10～20at%、Feが20～30at%の範囲（50～70at%Ni－10～20at%Fe－20～30at%Cr）で設定される。

【0076】

また、各層の厚みは、好ましくは、第1の配向制御層3の膜厚は1～10nm、第2の配向制御層4の膜厚は5～15nm、下地層5の膜厚は10～20nm、Co-SiO₂層の膜厚は0.2～0.8nm、そして、Pt層の膜厚は0.1～1nmの範囲で設定される。

【0077】

これらの層に加え、非磁性の基板1と第1の配向制御層3との間に軟磁性のCoZrTaの裏打ち層2を膜厚50～400nmの範囲で設けることで記録ヘッドでの書込能力を増大させることを可能としている。

【0078】

以下に、上記構成の垂直磁気記録媒体の製造方法について説明する。用いる非磁性の基板は3.5インチ径の厚み1mmのAl基板であるがその径や厚さは本質的ではなく、基板としてガラス基板を用いてもよい。

【0079】

基板を十分に洗浄したのちに、軟磁性のCoZrTaをスパッタ成膜して裏打ち層とする。ここで用いたターゲットは92at%Co－5at%Zr－3at%Taの組成である。スパッタガスとしてArガスを用い、約1Paのガス圧下

で室温にて約200nmの厚さに成膜した。なお、CoZrTaは室温成膜した非晶質状態でも十分な軟磁気特性を有する。

【0080】

このCoZrTa膜の上に、連続して、Taの第1の配向制御層3をスパッタ成膜する。用いたターゲットは純Taである。Arガスでスパッタを行い膜厚約5nmの厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約1Paである。

【0081】

このTa膜の上に、連続して、NiFeCrの第2の配向制御層4をスパッタ成膜する。用いたターゲットの組成は60at%Ni-15at%Fe-25at%Crである。Arガスでスパッタを行い膜厚約10nmの厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約1Paである。

【0082】

このNiFeCr膜の上に、下地層5であるRu膜をスパッタ成膜する。用いたターゲットは純Ruである。Arガスでスパッタを行い膜厚約20nmの厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約4Paである。このようにして成膜したRu下地層の表面を、0.1~10Paの圧力でArガスに質量流量比1~10%のO₂ガスを混合させた雰囲気中に1~20秒程度曝してRu表面に適度な量の酸素を吸着させた。

【0083】

次に、このRuの下地層5の上に、Co-SiO₂/Pt多層積層膜からなる垂直配向した磁性層6をスパッタリングにより形成する。用いたターゲットは、Coに9mol%のSiO₂を添加させた組成(91mol%Co-9mol%SiO₂)のターゲット、および、純Ptである。これらの2つのターゲットを同時に放電してスパッタさせながら回転させることで、Co-SiO₂層とPt層とを交互に積層させる。なお、成膜されたCo-SiO₂層の組成は、用いたターゲットの組成を反映して91mol%Co-9mol%SiO₂である。Arガスでスパッタを行い、膜厚はCo-SiO₂層が0.3nm、Pt層が0.1nmである。なお、この成膜は室温で行っており、ガス圧は5Paである。

【0084】

最後に、磁性層 6 の最表面に保護層 7 として窒素ドーピングのカーボン (C : N) 膜をスパッタリング法により膜厚約 7 nm で成膜した。なお、成膜温度は室温、Ar ガス圧は約 1 Pa である。

【 0 0 8 5 】

図 8 は、本発明の垂直磁気記録媒体が備える結晶配向制御層の効果を説明するための図で、第 1 および第 2 の配向制御層である Ta 層および NiFeCr 層を順次成膜した上に Ru の下地層 5 を成膜し、さらに Co-SiO₂/Pt 多層積層構造の磁性層 6 を成膜した試料から得られた X 線回折パターンである。この図から、Ru の下地層 5 からは (0 0 2) 面からのみの回折が認められ、配向制御層 (3 および 4) が Ru の下地層 5 を c 軸配向させるのに有効に作用していることが分る。

【 0 0 8 6 】

図 9 は、Ru の下地層 5 表面に酸素を吸着させる効果を説明するための図で、上述した方法で作製された本発明の垂直磁気記録媒体から得られた磁化曲線である。横軸の単位は Oe、縦軸の単位は emu である。この図において、保磁力 H_c 付近の磁化曲線の傾きは小さく、磁性層を構成する磁性粒間の磁氣的相互作用が小さくなっていることを示している。すなわち、Ru 下地層 5 の表面に酸素を吸着させることにより、記録再生が容易化されるという効果を奏する。

【 0 0 8 7 】

表 3 は、本実施例の Co-SiO₂/Pt 磁性層を備える媒体の保磁力を、Co にボロン (B) を添加した Co-B 層と Pt 層を積層させた Co-B/Pt 磁性層 (従来品) を備える媒体の保磁力と比較した結果を纏めたものである。なお、Co-B/Pt 磁性層の下地層としては Pt 層を用いた。

【 0 0 8 8 】

【表 3】

試料	Hc (Oe)	S	Ms (emu/cc)	Hn (Oe)	α
Pt/(CoB/Pt)	5120	1.0	348	4500	8.5
Ru/(CoSiO ₂ /Pt)	6290	1.0	542	2500	1.8

【0089】

Co-SiO₂/Pt 磁性層の保磁力は、Co-B/Pt 磁性層の保磁力に比較して1000Oe以上高く、また、磁化曲線の傾き (α) も8.5から1.8へと大きく低下している。すなわち、下地層5の上にCo-SiO₂層とPt層とを交互に多層積層させることで、高い保磁力と緩やかな磁化曲線の傾きとを同時に可能とする垂直磁気記録媒体を得ることができる。

【0090】

表4は、これらの2つの垂直磁気記録媒体の結晶磁気異方性を評価した結果を纏めたもので、結晶磁気異方性定数 (Ku) が大きいほど媒体の熱安定性が高いことを意味する。

【0091】

【表 4】

試料	Ku (erg/cc)
Pt/(CoB/Pt)	5.0×10^6
Ru/(CoSiO ₂ /Pt)	5.3×10^6

【0092】

この表から分るように、Co-SiO₂/Pt 磁性層のKuは、Co-B/Pt 磁性層のKuに比較して僅かながらではあるが高く、熱安定性が向上していることが分る。このように、本発明の垂直磁気記録媒体は、従来の垂直磁気記録媒体に比較して優れた磁気特性を示すことが理解できる。

【0093】

図 1 0 は、従来品と上記本発明品の各々の記録再生特性である再生出力を説明するための図で、このグラフの横軸は線記録密度であり、縦軸は T A A である。この評価には、面内媒体用のリングヘッドを用いている。P t 下地層の上に C o - B 層と P t 層とを積層させた従来品では、4 0 0 k F C I 程度の記録密度までしか再生できていないのに対して、R u 下地層の上に C o - S i O ₂ 層と P t 層とを積層させた磁性層を備える媒体では、5 4 0 k F C I 以上でも再生信号が検出されており、高い線記録密度まで再生可能なことが分る。

【 0 0 9 4 】

図 1 1 は、従来品と上記本発明品の記録再生特性である媒体ノイズを説明するための図で、このグラフの横軸は線記録密度であり、縦軸はノイズである。この評価にも面内媒体用のリングヘッドを用いている。P t 下地層の上に C o - B 層と P t 層とを積層させた従来品では、2 0 0 k F C I 以上になるとノイズ出力が低下しており、十分な記録再生が行われていないことを示しておりノイズ自体も大きい。これに対して、R u 下地層の上に C o - S i O ₂ 層と P t 層とを積層させた本発明品では、すべての線記録密度で従来品より低ノイズであることに加え、5 4 0 k F C I までノイズの増加が確認できており十分な記録再生特性が得られている。

【 0 0 9 5 】

図 1 2 は、従来品と上記本発明品の記録再生特性である S N R を説明するための図で、このグラフの横軸は線記録密度であり、縦軸は S N R である。この評価にも面内媒体用のリングヘッドを用いている。C o - B 層と P t 層とを積層させた従来品に比較して、C o - S i O ₂ 層と P t 層とを積層させた本発明品では、すべての線記録密度で圧倒的に高い S N R を示し 5 4 0 k F C I まで記録再生が充分に行われている。

【 0 0 9 6 】

このように、本発明の垂直磁気記録媒体の構成は記録再生特性の向上に効果的であり、記録密度の向上にも寄与することが分る。

(実施例 4)

本実施例の垂直磁気記録媒体は、基板 1 として A l 基板を用い、この上に C o

Z r N b 軟磁性の裏打ち層 2 と 2 層構造の配向制御層 (3 および 4) と R u の下地層 5 を順次積層し、さらに、C o - S i O ₂ 層と P t 層とを多数積層させた磁性層 6 が設けられている。なお、本実施例の配向制御層は第 1 の層として T a 層 3 を用い、第 2 の層としては N i F e N b B 層 4 を用いている。また、ここで用いた A l 基板は 3 . 5 インチ径で厚みが 1 m m であるが、その径や厚さは本質的ではなく、A l 基板にかえてガラス基板を用いてもよい。

【 0 0 9 7 】

以下にこの垂直磁気記録媒体の製造プロセスについて説明する。

【 0 0 9 8 】

基板を十分に洗浄したのちに、軟磁性の C o Z r N b をスパッタ成膜して裏打ち層 2 とする。ここで用いたターゲットは 8 7 a t % C o - 5 a t % Z r - 8 a t % N b の組成である。スパッタガスとして A r ガスを用い、約 1 P a のガス圧下で室温にて約 2 0 0 n m の厚さに成膜した。なお、C o Z r N b は室温成膜した非晶質状態でも十分な軟磁気特性を有する。

【 0 0 9 9 】

この C o Z r N b 軟磁性膜の上に、連続して、第 1 の配向制御層 3 である T a 層をスパッタ成膜する。用いたターゲットは純 T a である。A r ガスでスパッタを行い、膜厚約 5 n m の厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約 1 P a である。

【 0 1 0 0 】

この T a 膜の上に連続して、第 2 の配向制御層 4 である N i F e N b B 層をスパッタ成膜する。用いたターゲットは 7 9 a t % N i - 1 2 a t % F e - 3 a t % N b - 6 a t % B の組成である。A r ガスでスパッタを行い、膜厚約 3 0 n m の厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約 1 P a である。

【 0 1 0 1 】

この N i F e N b B 層の上に、下地層 5 である R u 膜をスパッタ成膜する。用いたターゲットは純 R u である。A r ガスでスパッタを行い、膜厚約 2 0 n m の厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約 4 P a である。このようにして成膜した R u の下地層 5 の表面を、1 P a の圧力で、A r ガスに質量流量比 2 %

の O_2 ガスを混合させた雰囲気中に10秒程度曝してRu表面に適度な量の酸素を吸着させる。

【0102】

次に、このRuの下地層5の上に、 $Co-SiO_2/Pt$ 多層積層膜からなる垂直配向した磁性層6をスパッタリングにより形成する。用いたターゲットは、 $Co-SiO_2$ 層成膜用として91mol% $Co-9mol\%$ SiO_2 の組成もしくは94mol% $Co-6mol\%$ SiO_2 の組成、Pt層成膜用として純Ptのターゲットである。これら2つのターゲットを同時に放電してスパッタさせながら回転させることで、 $Co-SiO_2$ 層とPt層とを交互に積層させる。Arガスでスパッタを行い、膜厚は $Co-SiO_2$ 層が0.3nm、Pt層が0.1nmである。なお、この成膜は室温で行っており、ガス圧は5Paである。このようにして得られる $Co-SiO_2$ 層の組成はターゲットの組成を反映して、91mol% $Co-9mol\%$ SiO_2 または94mol% $Co-6mol\%$ SiO_2 である。

【0103】

最後に、磁性層6の最表面に保護層7として窒素ドーピングのカーボン(C:N)膜をスパッタリング法により形成する。ターゲットをカーボンとし、スパッタガスをArガスに質量流量比4%の N_2 ガスを混合させた混合ガスとし、膜厚約7nmで成膜した。なお、成膜温度は室温、Arガス圧は約1Paである。

【0104】

図13は、磁性層6を構成する $Co-SiO_2$ 層内での磁性粒子径と非磁性の粒界幅の様子を説明するための平面TEM像であり、図13(a)は SiO_2 添加量が6molの試料、図13(b)は SiO_2 添加量が9molの試料である。このTEM像を解析すると、 SiO_2 添加量が6molの試料(図13(a))では平均磁性粒子径7.1nm、平均粒界幅1.5nmであるのに対し、 SiO_2 添加量が9molの試料(図13(b))では平均磁性粒子径5.6nm、平均粒界幅1.6nmであることがわかる。すなわち、添加 SiO_2 量が多いほど、磁性粒子の平均粒径が小さく、かつ、平均粒界幅が大きくなる傾向があることがわかる。一般に、磁性結晶粒径が小さくなると粒子同士の磁氣的相互作用が

弱まり、個々の磁性粒の孤立化の程度が高くなり、高記録密度を目指すうえで適している。

【0105】

図14は、第2の磁性層6bであるPt層の膜厚を変化させた場合の磁気特性の変化を説明するための図で、図14(a)は保磁力 H_c 、図14(b)は磁化曲線の傾き α の、Pt膜厚依存性である。Pt膜厚がゼロ(Pt膜を設けない場合)は H_c がゼロであるのに対し、膜厚0.12nmで約6000Oeの H_c 値を示す。 H_c の値はPt膜厚0.25nmで約1200Oeまで低下し、さらに膜厚の増大に伴って H_c 値は徐々に低下する。一方、 α 値は、Pt膜厚0.12nmで $\alpha = 1.5$ を示し、Pt膜厚が厚くなると増加する傾向を示す。このように、Pt層の膜厚は薄い方が望ましく、本実施例の場合には0.12nmが最適である。

【0106】

図15は、NiFeNbB層4の膜厚を変化させた場合の磁気特性の変化を説明するための図で、図15(a)は記録再生特性の400kFCIでのノイズであり、図15(b)は同じく400kFCIでのSNRである。なお、比較のために、NiFeNbB層の代わりに膜厚10nmのNiFeCr層を設けた場合の磁気特性も示してある。

【0107】

図15(a)に示すように、NiFeNbBの膜厚を10nmから30nmに厚くするに従いノイズが低減する傾向を示し、NiFeNbB膜厚を30nmにすると膜厚10nmのNiFeCr層を設けた場合よりもノイズレベルが低くなる。また、図15(b)に示すように、NiFeNbB膜を設けた場合のSNR値は、その膜厚に関わらず、膜厚10nmのNiFeCr膜を用いた場合よりも高い値となっている。

【0108】

このように、Co層への SiO_2 添加量を制御することで磁性粒径や非磁性粒界層の幅を制御でき、Pt層の膜厚を最適化することで高い H_c が得られ、さらに、Ru層の直下に設けられることとなる層を実施例3のNiFeCr層から1

0 ~ 3 0 n m の N i F e N b B 層とすることでノイズおよび S N R を改善することができる。このようにして、さらに高い記録密度を達成可能な垂直磁気記録媒体を作製可能となる。

【 0 1 0 9 】

(実施例 5)

本実施例の垂直磁気記録媒体は、実施例 4 で説明した媒体と略同じ構成の媒体であるが、R u の下地層 5 の上に設けられる磁性層 6 を C o - S i O ₂ / P d 多層積層構造としている点が異なる。磁性層 6 の成膜に用いたターゲット組成は、9 1 m o l % C o - 9 m o l % S i O ₂ 組成ものと純 P d のものであり、これらのターゲットを同時に放電してスパッタさせながら回転させることで、C o - S i O ₂ 層と P d 層とを交互に積層させる。A r ガスでスパッタを行い、膜厚は C o - S i O ₂ 層が 0 . 3 n m 、 P d 層が 0 . 7 2 n m である。なお、この成膜は室温で行っており、ガス圧は 5 P a である。

【 0 1 1 0 】

図 1 6 は、第 2 の磁性層 6 b である P d 層の膜厚を変化させた場合の磁気特性の変化を説明するための図で、図 1 6 (a) は保磁力 H c 、図 1 6 (b) は磁化曲線の傾き α の、P d 膜厚依存性である。P d 膜が厚くなるのに伴って H c 値が高くなり、P d 膜厚 0 . 7 2 n m でほぼ一定の値 (約 5 5 0 0 O e) に落ち着く。一方、 α 値は P d 膜厚に殆ど依存せず、2 前後の値を示しており、磁性粒子相互間の磁氣的相互作用は十分に小さいことを示している。

【 0 1 1 1 】

図 1 7 は、C o - S i O ₂ / P d 多層積層構造の磁性層 6 の磁気特性に及ぼす R u 下地層 5 の効果について説明するための図で、図 1 7 (a) は記録再生特性のノイズであり、図 1 7 (b) は S N R である。なお、比較のため、下地層として P t 膜および P d 膜を用いた場合についても示している。図 1 7 (a) に示すように、P t 膜や P d 膜を下地層として用いた場合にはノイズが大きく、かつ、高い線記録密度では十分な記録再生が行えていないが、下地層として R u 膜を用いた場合にはノイズも小さく、かつ、高い線記録密度まで十分な記録再生がなされていることがわかる。また、図 1 7 (b) に示した S N R 値も、R u 膜を用い

た場合に格段に良好な結果が得られている。

【0112】

図18は、実施例4で説明した本発明の $\text{Co-SiO}_2/\text{Pt}$ 多層積層構造の磁性層を備える垂直磁気記録媒体と、本実施例の $\text{Co-SiO}_2/\text{Pd}$ 多層積層構造の磁性層を備える垂直磁気記録媒体との記録再生特性を説明するための図で、図18(a)は再生出力(TAA)特性、図18(b)はノイズ特性、図18(c)はSNR特性である。再生出力およびノイズともに $\text{Co-SiO}_2/\text{Pd}$ 多層積層構造の磁性層を備える垂直磁気記録媒体の方が小さいが、SNRは $\text{Co-SiO}_2/\text{Pt}$ 多層積層構造の磁性層を備える垂直磁気記録媒体とほぼ同等である。このように、磁性層として $\text{Co-SiO}_2/\text{Pd}$ 多層積層構造を採用しても、Ru膜を下地層として設けることで、優れた垂直磁気記録媒体が作製可能である。

【0113】

(実施例6)

本実施例では、基板1をAl基板、裏打ち層2を CoZrNb 膜、Ta層3と NiFeCr 層4の2層構造の配向制御層、下地層5をRu膜、磁性層6を Co-SiO_2 組成のCo層と Pt-SiO_2 組成のPt層とを多層積層させて構成した例について説明する。なお保護層7にはカーボン膜を用いている。

【0114】

この垂直磁気記録媒体の製造方法は、以下のとおりである。基板1は厚み1mmで直径3.5インチのAl基板であるが、その径や厚さは本質的ではなく、基板1としてNi-Pメッキされ適切なテクスチャーが形成されたAl基板やガラス基板でもよい。

【0115】

基板1を十分に洗浄したのちに、 CoZrNb 膜を成膜して裏打ち層2をスパッタリング法により形成する。本実施例で用いたスパッタターゲットは、87at%Co-5at%Zr-8at%Nbの組成である。スパッタガスとしてArガスをを用い、Arガス圧約1Paで、室温にて、約200nmの厚さに成膜した。なお、 CoZrNb 膜は、室温成膜した非晶質状態でも十分な軟磁気特性を有

する。

【0116】

このCoZrNb膜の上に、連続して、第1の配向制御層3であるTa層をスパッタ成膜する。用いたターゲットは純Taである。Arガスでスパッタを行い、膜厚約3nmの厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約1Paである。このTa層の上に連続して、第2の配向制御層4であるNiFeCr層をスパッタ成膜する。用いたターゲットは60at%Ni-15at%Fe-25at%Crの組成である。Arガスでスパッタを行い、膜厚約10nmの厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約1Paである。これらのTa層とNiFeCr層の2層で配向制御層を構成し、この上に成膜される下地層5たるRu膜をc軸配向させる。

【0117】

NiFeCr層上にRu膜をスパッタ成膜して下地層5とする。用いたターゲットは純Ruである。Arガスでスパッタを行い膜厚約20nmの厚さに成膜した。成膜温度は室温、ガス圧は約4Paである。このようにして成膜した下地層5の表面を、1Paの圧力でArガスに質量流量比2%のO₂ガスを混合させた混合ガス雰囲気中に10秒程度曝してRu膜の表面に適度な量の酸素を吸着させる。下地層5の表面に酸素を吸着させることにより、磁性層6のHc付近での磁化曲線の傾きを緩やかにして磁性層を構成する磁性粒相互間の磁氣的相互作用を低減させている。

【0118】

次に、このRu膜の下地層5の上に、Co-SiO₂/Pt-SiO₂多層積層膜からなる垂直配向した磁性層をスパッタリングにより形成する。成膜に用いたターゲットは各々、91~94mol%Co-6~9mol%SiO₂および95mol%Pt-5mol%SiO₂の組成の2つのターゲットであり、これらのターゲットを同時に放電してスパッタさせながら回転させることで、Co-SiO₂層とPt-SiO₂層とを交互に積層させる。Arガスでスパッタを行い、膜厚はCo-SiO₂層が0.3nm、Pt-SiO₂層が0.07~0.25nmである。なお、この成膜は室温で行っており、ガス圧は5Paである。

【0119】

最後に、磁性層6の最表面に保護層7として窒素ドーブのカーボン (C : N) 膜をスパッタリング法により形成する。ターゲットをカーボン、スパッタガスを Ar ガスに質量流量比4%の N_2 ガスを混合させた混合ガスとし、膜厚約7nmで成膜した。なお、成膜温度は室温、Ar ガス圧は約1Paである。

【0120】

図19は、91mol%Co-9mol% SiO_2 /95mol%Pt-5mol% SiO_2 多層積層膜からなる磁性層、および、94mol%Co-6mol% SiO_2 /95mol%Pt-5mol% SiO_2 多層積層膜からなる磁性層、ならびに、91mol%Co-9mol% SiO_2 /Pt多層積層膜からなる磁性層を備える垂直磁気記録媒体の各々の H_c の、第2の磁性層4の膜厚依存性を説明するための図である。第1の磁性層であるCo層への SiO_2 の添加量が9mol%の場合、Pt層へ SiO_2 を5mol%添加した媒体の H_c は SiO_2 無添加の媒体に比較して300~500Oe程度低い値を示すが、Co層への SiO_2 添加量を6mol%とした媒体は極めて高い H_c を示すことがわかる。

【0121】

図20は、上記3種の垂直磁気記録媒体の各々の磁化曲線の H_c 付近の傾き α の、第2の磁性層4の膜厚依存性を説明するための図である。何れの媒体においても α 値を最小とする最適な第2の磁性層の膜厚が存在することが読み取れる。また、91mol%Co-9mol% SiO_2 /95mol%Pt-5mol% SiO_2 多層積層膜からなる磁性層を備える媒体と、91mol%Co-9mol% SiO_2 /Pt多層積層膜からなる磁性層を備える媒体とを比較すると、Pt層に SiO_2 を添加した媒体では何れの第2の磁性層膜厚においても0.15~0.4程度低い α 値を示している。 α は磁性粒相互間の磁氣的相互作用の大きさの目安であることを考慮すると、Pt層に SiO_2 を添加したことにより磁性粒同士の磁氣的相互作用の程度が低くなり、ノイズが低減されることを意味している。

【0122】

図21は、91mol%Co-9mol%SiO₂/95mol%Pt-5mol%SiO₂多層積層膜からなる磁性層を備える媒体と、91mol%Co-9mol%SiO₂/Pt多層積層膜からなる磁性層を備える垂直磁気記録媒体の、各々の磁気異方性定数Kuの、第2の磁性層4の膜厚依存性を説明するための図である。何れの媒体においても略同じKu値を示しており、Pt層中へのSiO₂の添加によるKuの低下はないことを意味している。

【0123】

図22は、HcのCo層中SiO₂添加量依存性を調べるために、Co層に18~38体積%のSiO₂を添加させたCo-SiO₂/Pt多層積層膜からなる磁性層を備える媒体を作製し、各々の媒体のHcを測定した結果を纏めたものである。以下、mol%と体積%の換算は次の式で行なっている。

【0124】

Coの場合は、 $[(\text{SiO}_2 \text{のmol}\% / 100) * \text{SiO}_2 \text{1モルでの体積} * 100] / [(\text{SiO}_2 \text{のmol}\% / 100) * \text{SiO}_2 \text{1モルでの体積} + \{1 - (\text{SiO}_2 \text{のmol}\% / 100)\} * \text{Co1モルでの体積}]$ 。Ptの場合は、 $[(\text{SiO}_2 \text{のmol}\% / 100) * \text{SiO}_2 \text{1モルでの体積} * 100] / [(\text{SiO}_2 \text{のmol}\% / 100) * \text{SiO}_2 \text{1モルでの体積} + \{1 - (\text{SiO}_2 \text{のmol}\% / 100)\} * \text{Pt1モルでの体積}]$ 。ここで、SiO₂、Co、Ptの1モルでの体積(cm³)はそれぞれ、23.11、6.58、9.09とした。

【0125】

図22に示すように、媒体のHcは、Co層へのSiO₂添加量の増大に伴って急激に低下する。このことは、磁性粒同士の粒界にSiO₂を多く偏析させて個々の磁性粒の孤立性を高めてノイズを低減しようとする、高いHcは得られなくなることを意味している。

【0126】

図23は、HcのPt層中へのSiO₂添加効果を説明するための図で、Co層に18~38体積%のSiO₂を添加させるとともにPt層中にもSiO₂を添加させ、Co-SiO₂/Pt-SiO₂多層積層膜磁性層を備える媒体を作製し、これらの媒体のHcを、Pt層中にはSiO₂の添加のないCo-SiO

SiO_2/Pt 多層積層膜磁性層を備える媒体の H_c と比較した結果を纏めたものである。

【0127】

既に図22を用いて説明したように、Pt層に SiO_2 を添加せず、Co層にのみ SiO_2 を添加した媒体の場合には、Co層中への SiO_2 添加量が増加すると H_c は急激に低下するが、Co層への SiO_2 添加に加えPt層にも SiO_2 を添加すると、 H_c の減少傾向は緩和されることがわかる。すなわち、Co層のみならずPt層中へも SiO_2 添加することとすれば、同じ H_c を与える媒体においてより多くの SiO_2 添加が可能となる。その結果、磁性粒同士の粒界に SiO_2 を多く偏析させて個々の磁性粒の孤立性を高めてノイズを低減させやすくなる。

【0128】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の垂直磁気記録媒体は、その磁性層をCo層とPt層（またはPd層）とを多層に積層させた多層積層膜で基本構成し、かつ、これらCo層とPt層（またはPd層）の双方もしくは何れか一方にSiなどの金属の酸化物を添加させ、かかる構成の磁性層を、磁性層を構成する磁性粒相互間の磁氣的相互作用を小さくするために設けられたRu膜などの下地層上に形成するようにした。また、磁性層の成膜に先立って下地層の表面に酸素吸着処理を施して、磁性層の磁性粒間の磁氣的相互作用を抑制するようにした。これにより、高記録密度で記録再生特性に優れる垂直磁気記録媒体を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の垂直磁気記録媒体の構成例を説明するための図である。

【図2】

純Co層と純Pt層とを、Ar、Kr、または、Xeガスをスパッタガスとして多層積層させた膜の、Pt層膜厚と保磁力との関係を示す図である。

【図3】

純C o 層と純P t 層とを、A r、K r、または、X e ガスをスパッタガスとして多層積層させた膜の、磁化曲線のH c 付近の傾きのP t 層膜厚依存性を説明するための図である。

【図 4】

純C o 層と純P t 層とを、A r、K r、または、X e ガスをスパッタガスとして多層積層させた膜の、保磁力H c のスパッタガス圧依存性を説明するための図である。

【図 5】

磁性層成膜時のスパッタガス中に酸素ガスを添加する効果を説明するための図である。

【図 6】

9 5 a t % C o - 5 a t % N i 層とP t 層を多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体 (C o N i / P t 媒体)、および、{ 9 0 m o l % (9 5 a t % C o - 5 a t % N i) - 1 0 m o l % S i O ₂ } 層とP t 層を多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体 (C o N i - S i O ₂ / P t 媒体) の記録再生特性 (S N 特性) を説明するための図である。

【図 7】

9 5 a t % C o - 5 % R u 層とP t 層を多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体 (C o R u / P t 媒体)、および、{ 9 9 . 8 m o l % (9 5 a t % C o - 5 a t % R u) - 0 . 2 m o l % O ₂ } 層とP t 層を多層積層させた磁性層を備える垂直磁気記録媒体 (C o R u O ₂ / P t 媒体) の記録再生特性 (S N 特性) を説明するための図である。

【図 8】

本発明の垂直磁気記録媒体が備える結晶配向制御層の効果を説明するための図である。

【図 9】

下地層の表面に酸素を吸着させる効果を説明するための図である。

【図 1 0】

従来品と本発明品の記録再生特性である再生出力を説明するための図である。

【図 1 1】

従来品と本発明品の記録再生特性である媒体ノイズを説明するための図である。

【図 1 2】

従来品と本発明品の記録再生特性である S N R を説明するための図である。

【図 1 3】

磁性層を構成する C o - S i O ₂ 層内での磁性粒子径と非磁性の粒界幅の様子を説明するための平面 T E M 像である。

【図 1 4】

P t 層の膜厚を変化させた場合の磁気特性の変化を説明するための図である。

【図 1 5】

N i F e N b B 層の膜厚を変化させた場合の磁気特性の変化を説明するための図である。

【図 1 6】

P d 層の膜厚を変化させた場合の磁気特性の変化を説明するための図である。

【図 1 7】

C o - S i O ₂ / P d 多層積層構造の磁性層の磁気特性に及ぼす R u 下地層の効果について説明するための図である。

【図 1 8】

実施例 4 で説明した本発明の C o - S i O ₂ / P t 多層積層構造の磁性層を備える垂直磁気記録媒体と、実施例 5 の C o - S i O ₂ / P d 多層積層構造の磁性層を備える垂直磁気記録媒体との記録再生特性を説明するための図である。

【図 1 9】

9 1 m o l % C o - 9 m o l % S i O ₂ / 9 5 m o l % P t - 5 m o l % S i O ₂ 多層積層膜からなる磁性層、および、9 4 m o l % C o - 6 m o l % S i O ₂ / 9 5 m o l % P t - 5 m o l % S i O ₂ 多層積層膜からなる磁性層、ならびに、9 1 m o l % C o - 9 m o l % S i O ₂ / P t 多層積層膜からなる磁性層を備える垂直磁気記録媒体の各々の H c の、第 2 の磁性層の膜厚依存性を説明するための図である。

【図 2 0】

図 1 9 で説明した 3 種の垂直磁気記録媒体の各々の磁化曲線の H_c 付近の傾き α の、第 2 の磁性層の膜厚依存性を説明するための図である。

【図 2 1】

91 mol % Co - 9 mol % SiO₂ / 95 mol % Pt - 5 mol % SiO₂ 多層積層膜からなる磁性層を備える媒体と、91 mol % Co - 9 mol % SiO₂ / Pt 多層積層膜からなる磁性層を備える垂直磁気記録媒体各々の、磁気異方性定数 K_u の第 2 の磁性層の膜厚依存性を説明するための図である。

【図 2 2】

Co 層に 18 ~ 38 体積 % の SiO₂ を添加させた Co - SiO₂ / Pt 多層積層膜からなる磁性層を備える媒体の H_c を測定した結果を纏めた図である。

【図 2 3】

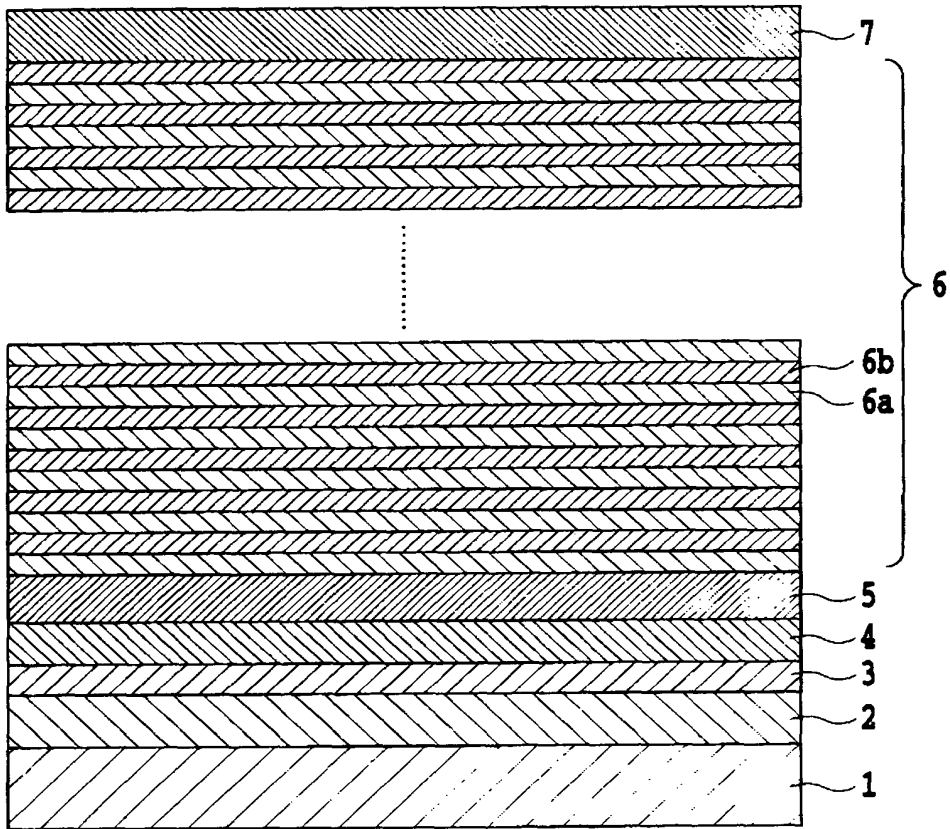
H_c の Pt 層中への SiO₂ 添加効果を説明するための図である。

【符号の説明】

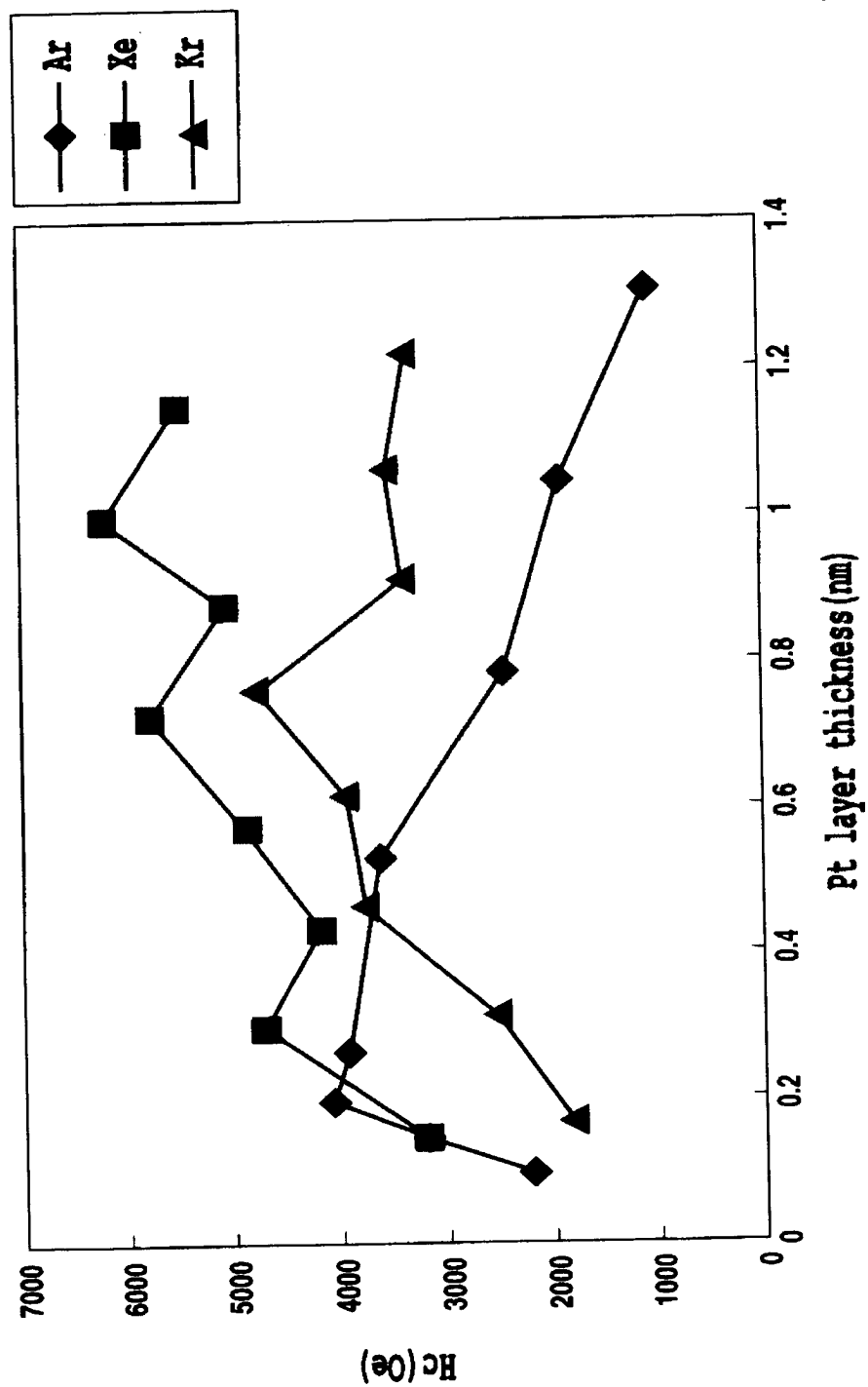
- 1 基板
- 2 裏打ち層
- 3 第 1 の配向制御層
- 4 第 2 の配向制御層
- 5 下地層
- 6 磁性層
- 6 a 第 1 の磁性層
- 6 b 第 2 の磁性層
- 7 保護層

【書類名】 図面

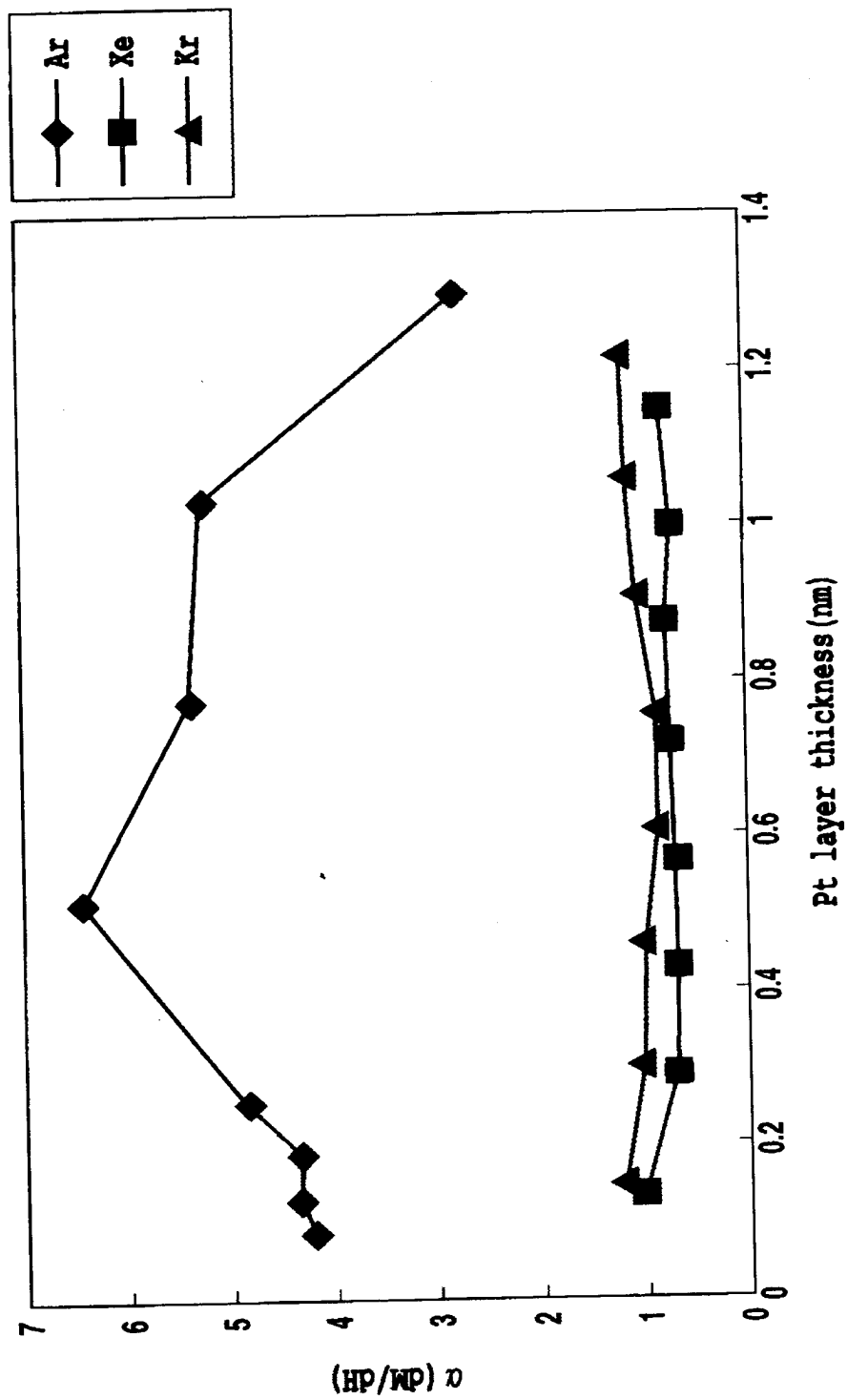
【図 1】



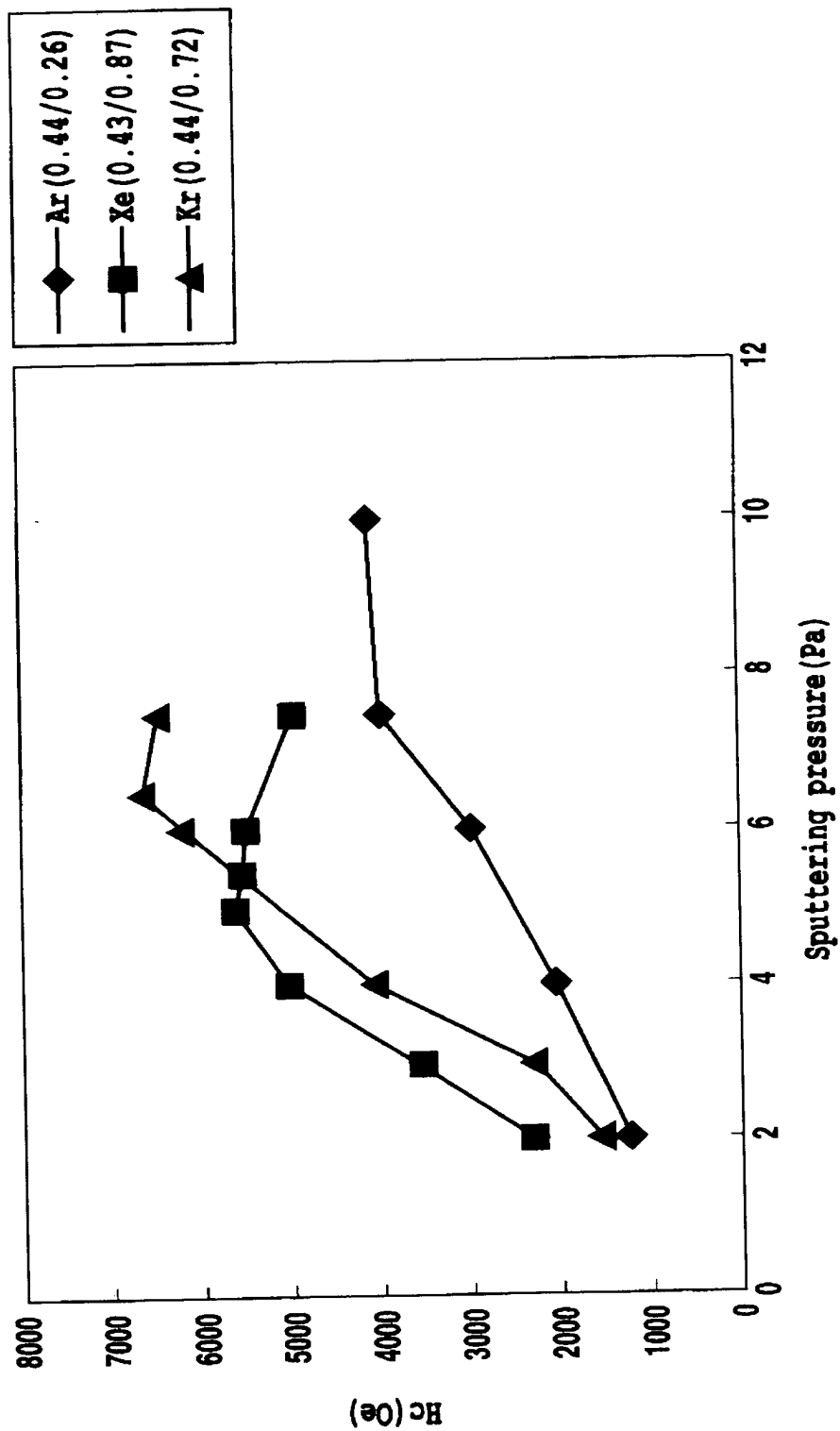
【図 2】



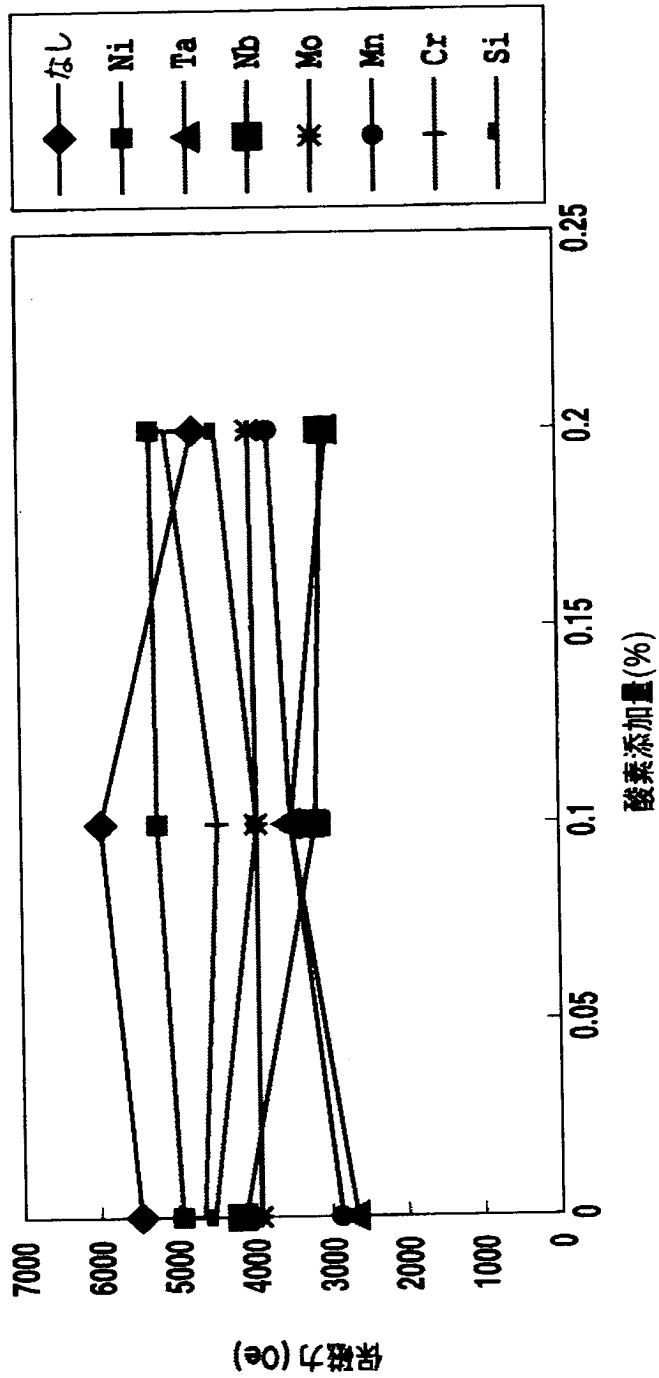
【図 3】



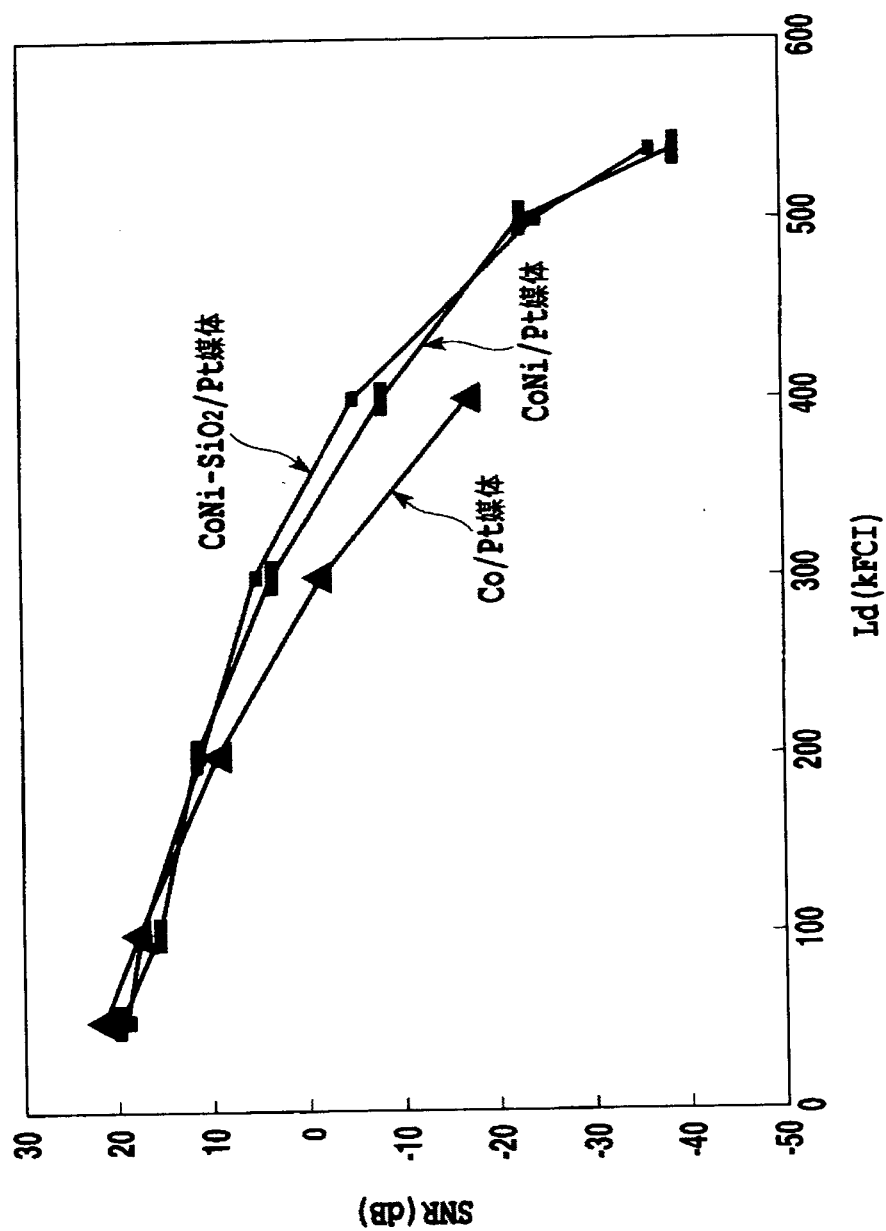
【図 4】



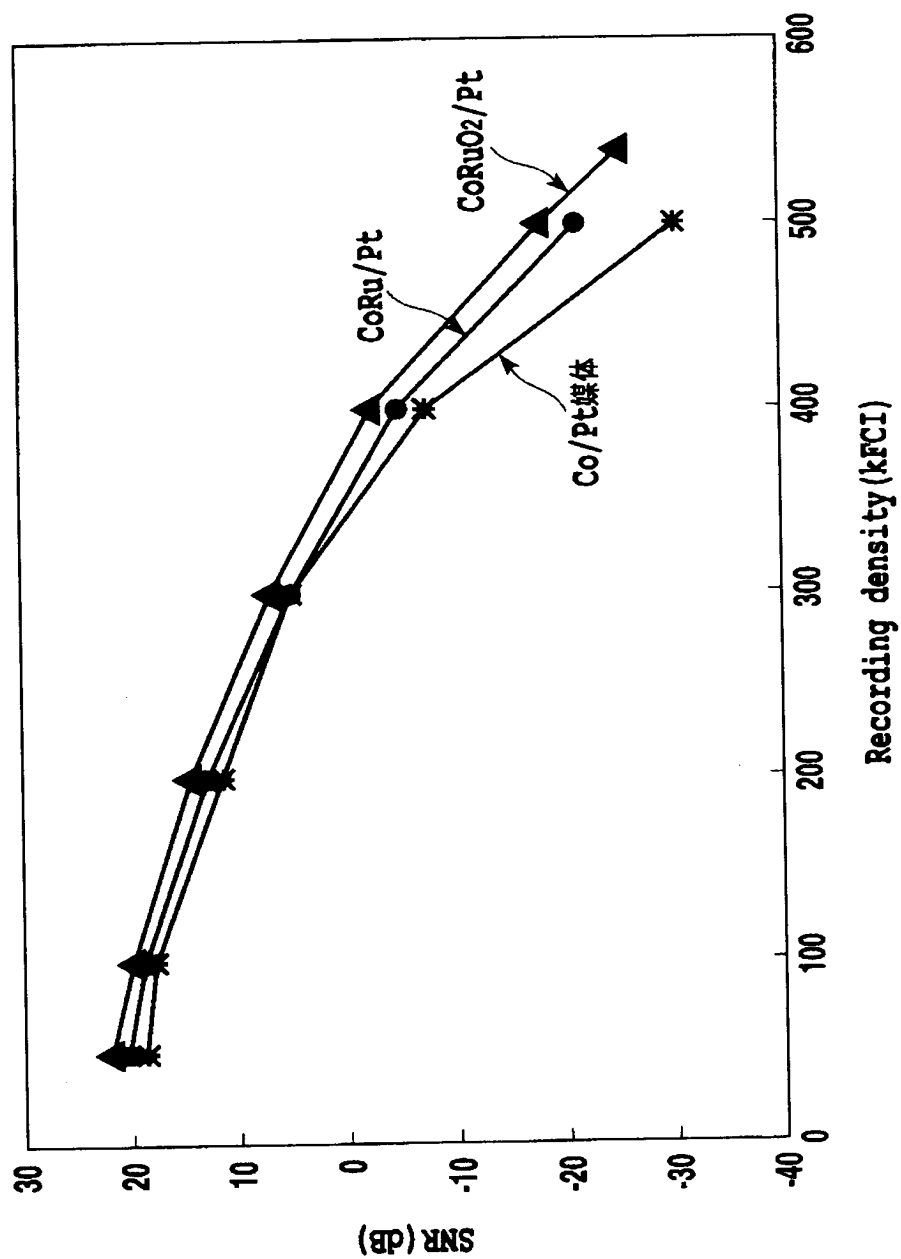
【図 5】



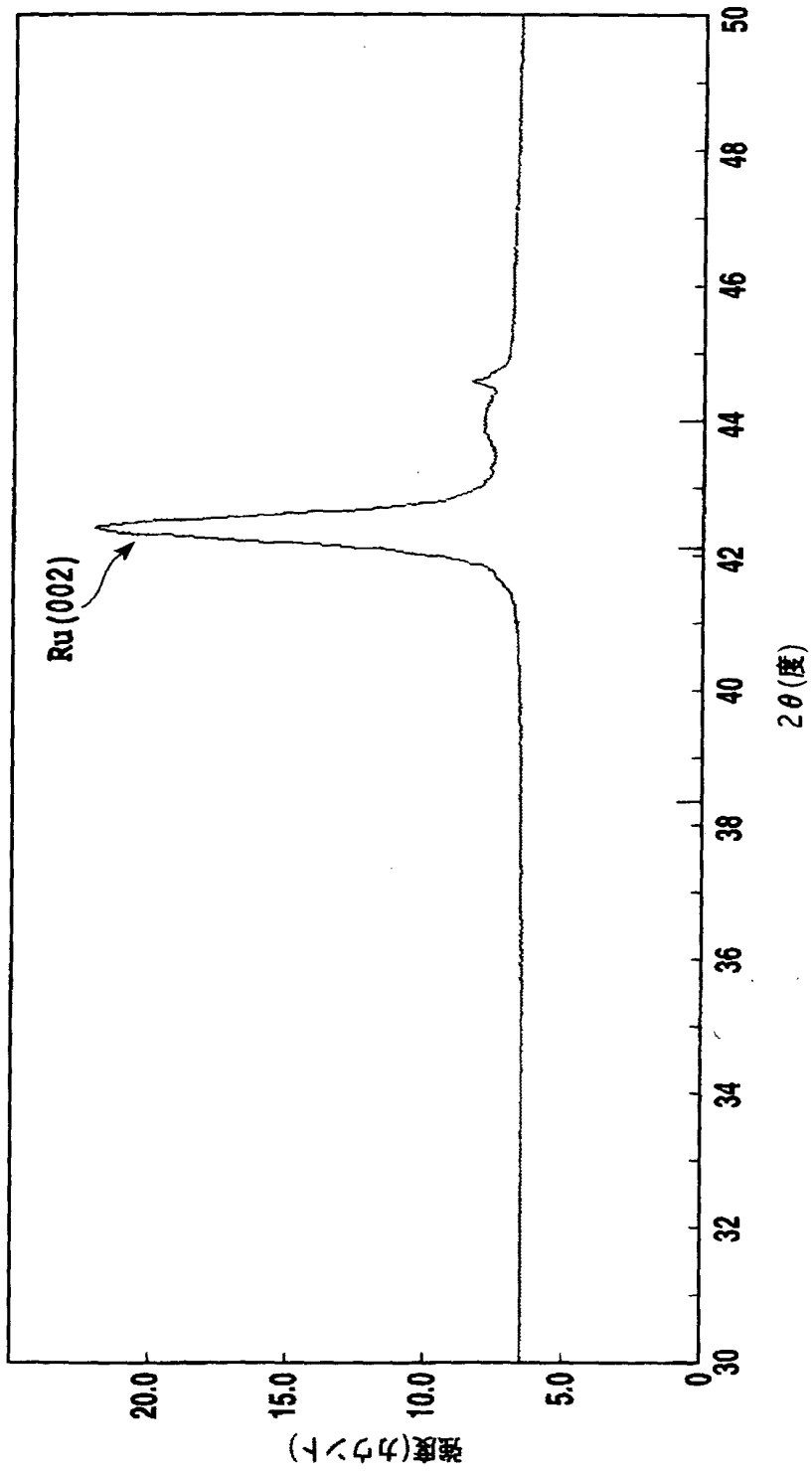
【図 6】



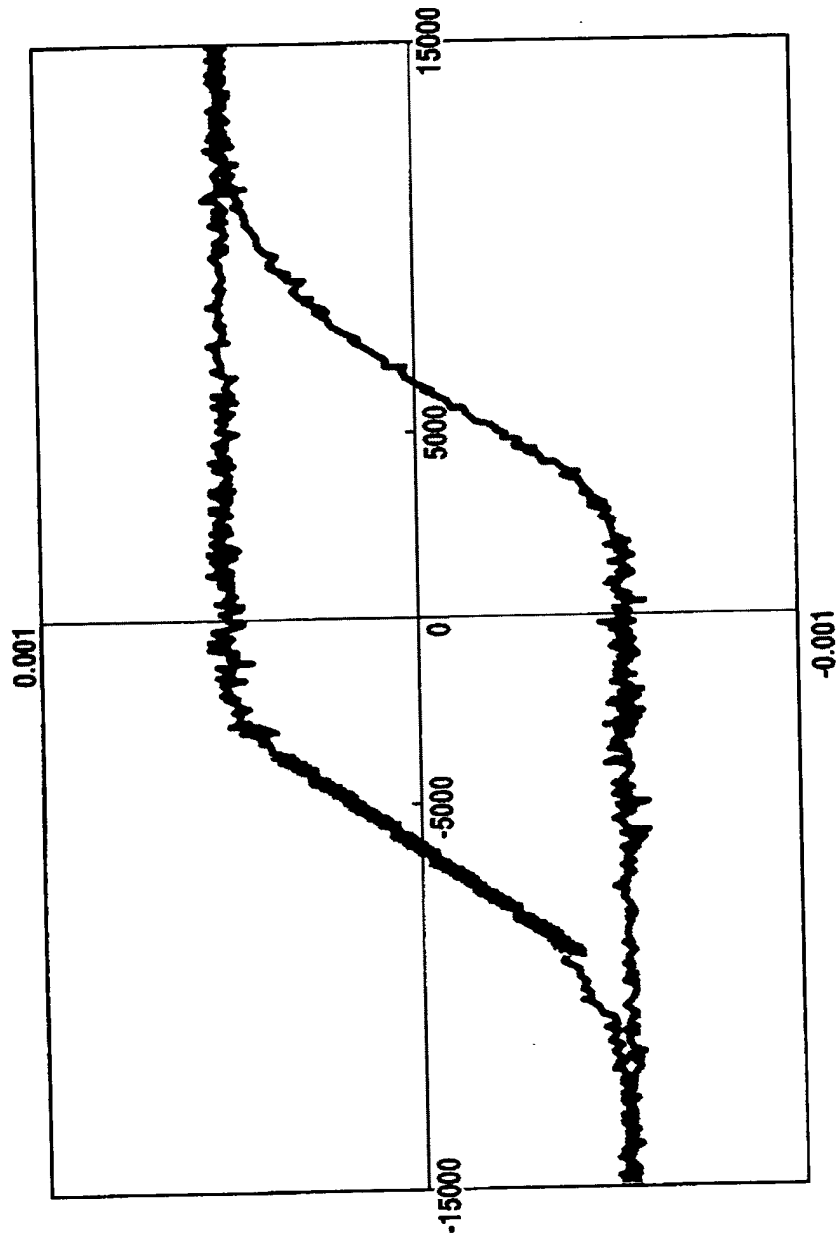
【図 7】



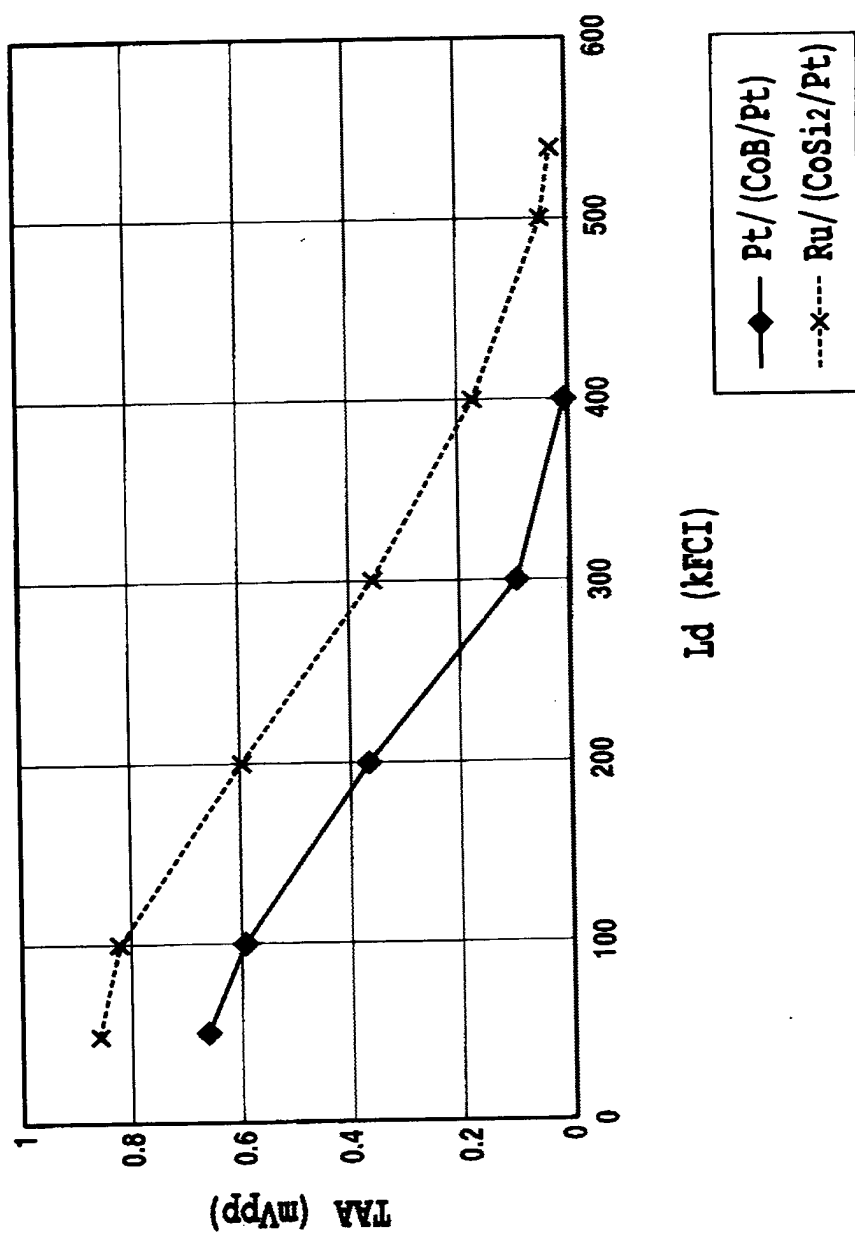
【図8】



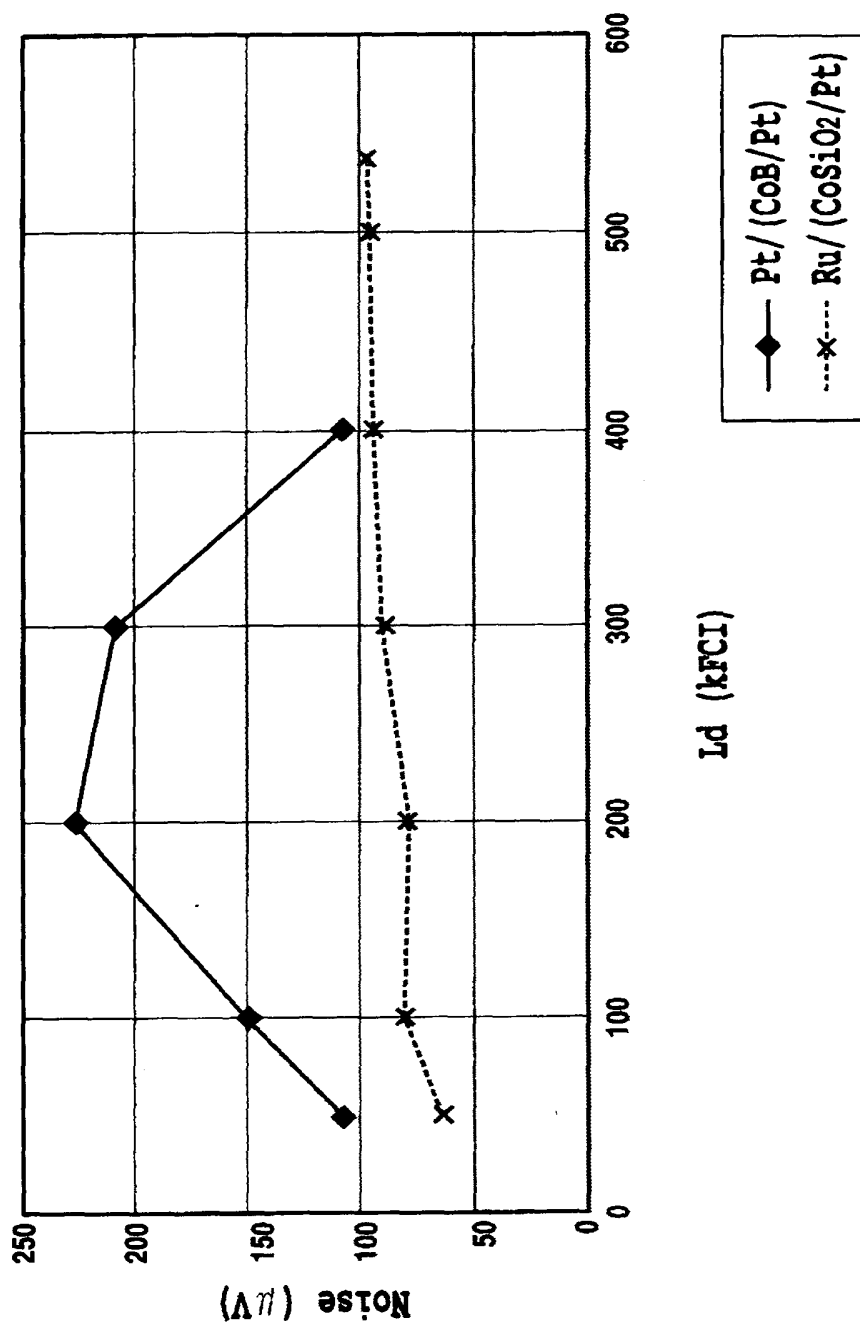
【図9】



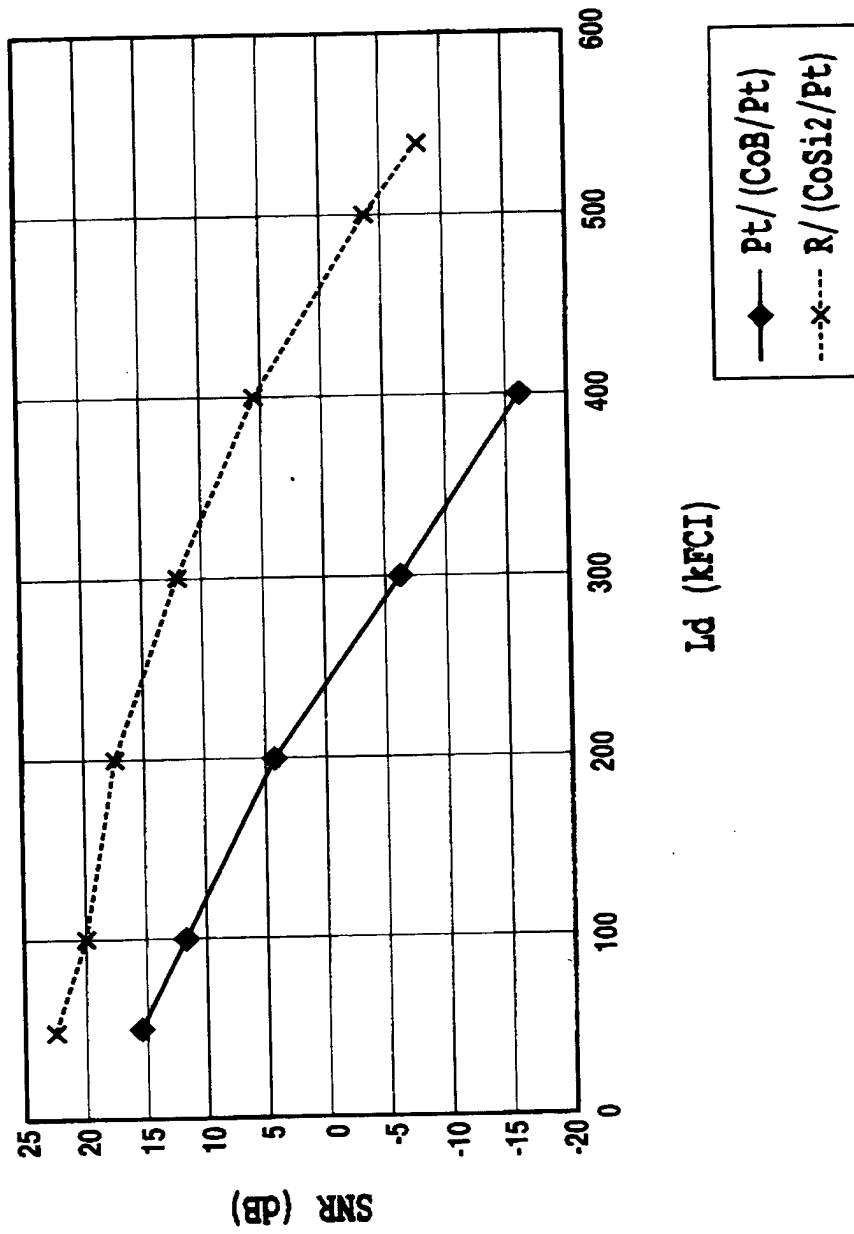
【図 10】



【図 11】

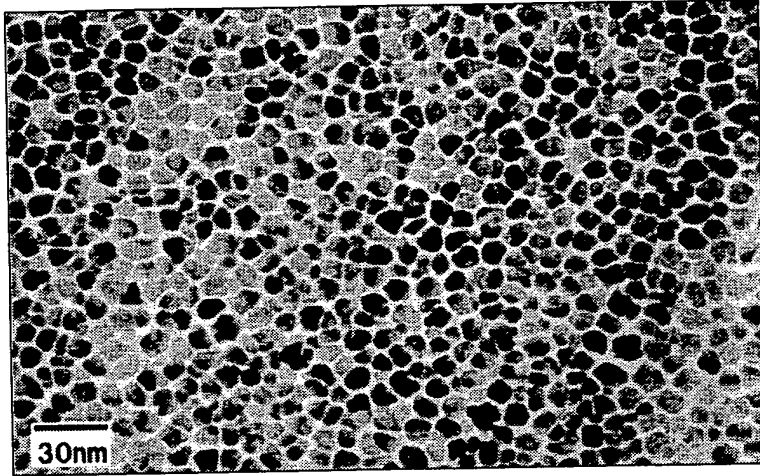


【図 12】

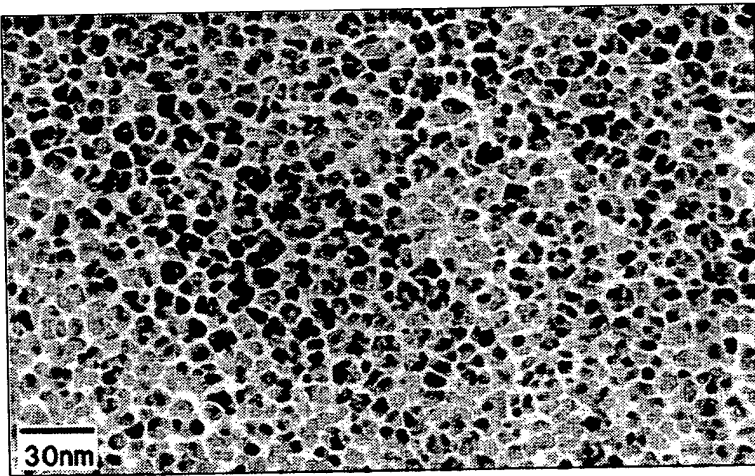


【図 1 3】

(a)

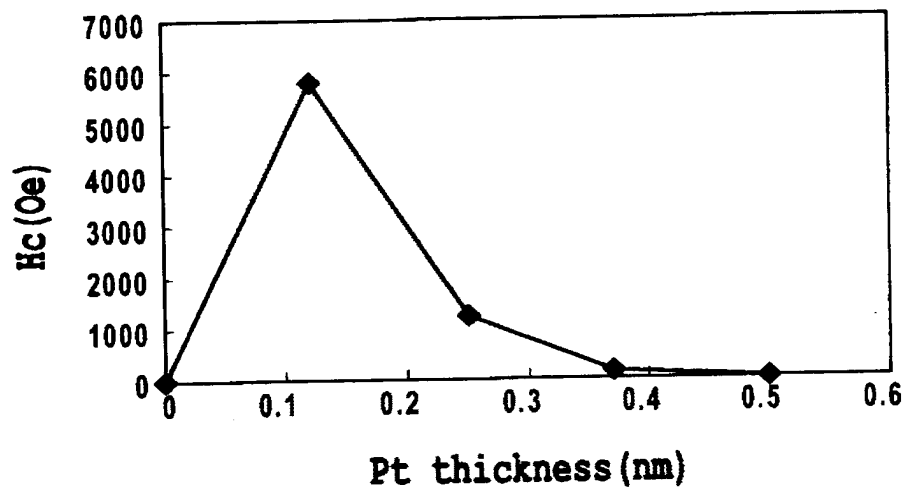


(b)

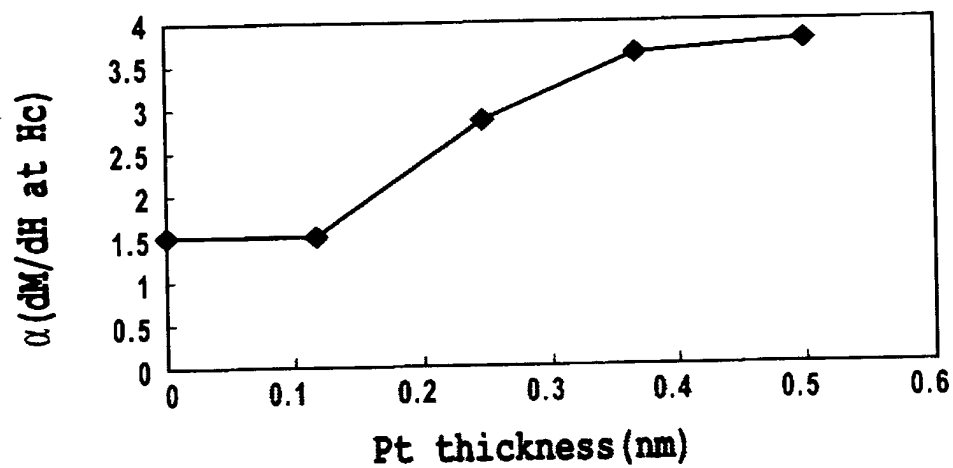


【図 14】

(a)

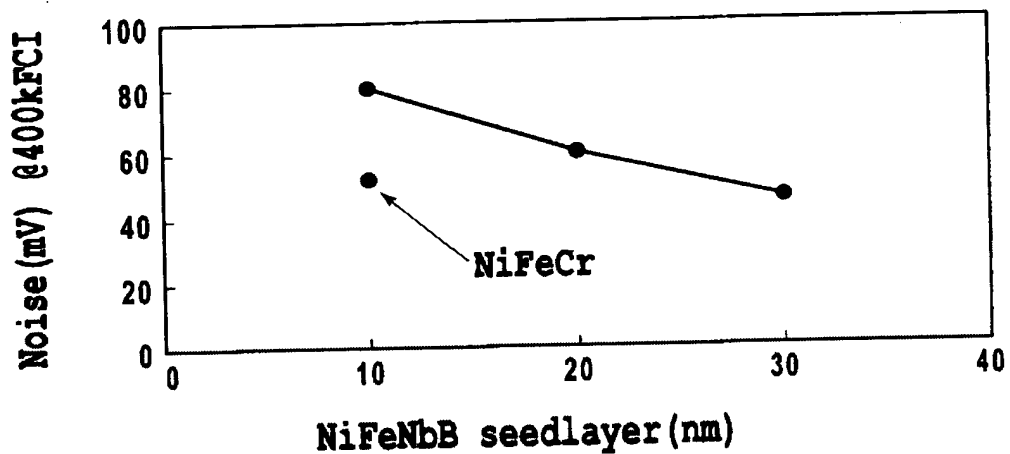


(b)

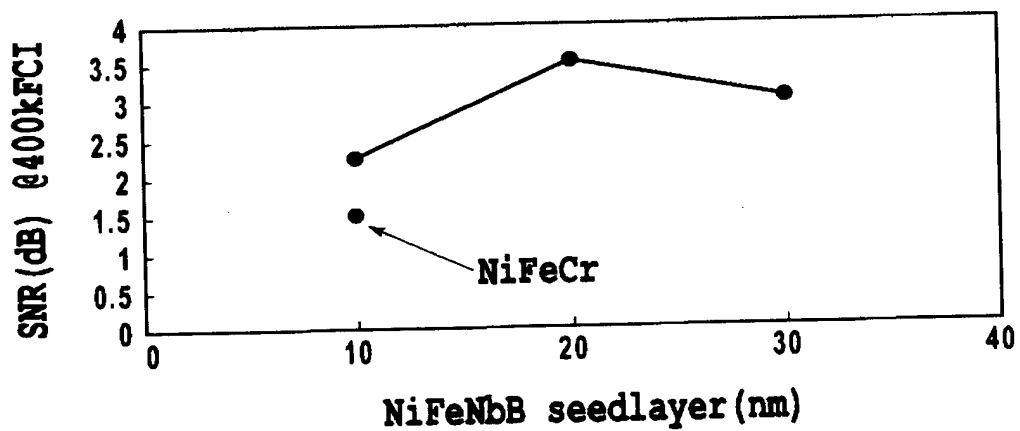


【図 15】

(a)

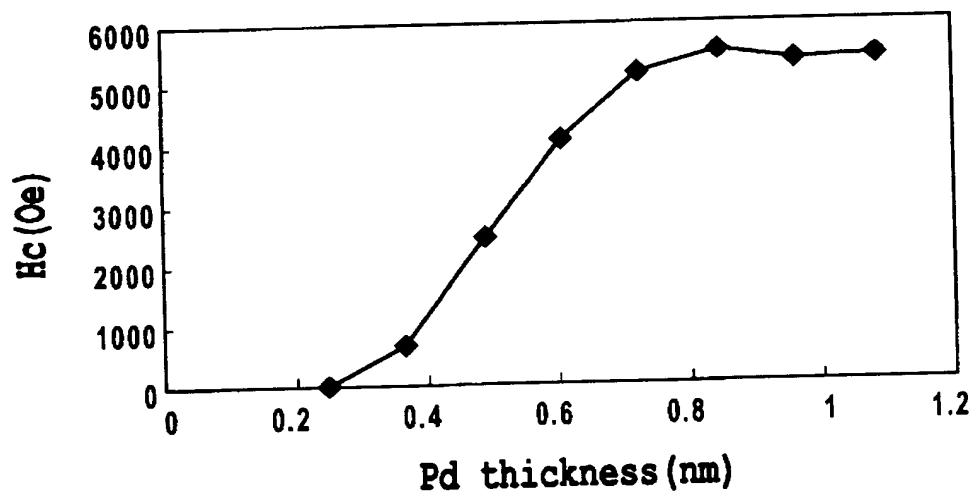


(b)

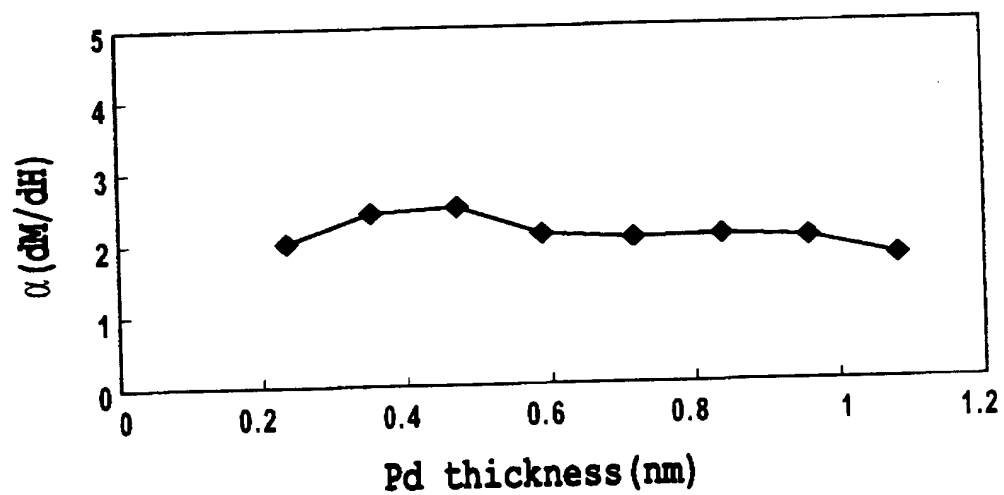


【図 16】

(a)

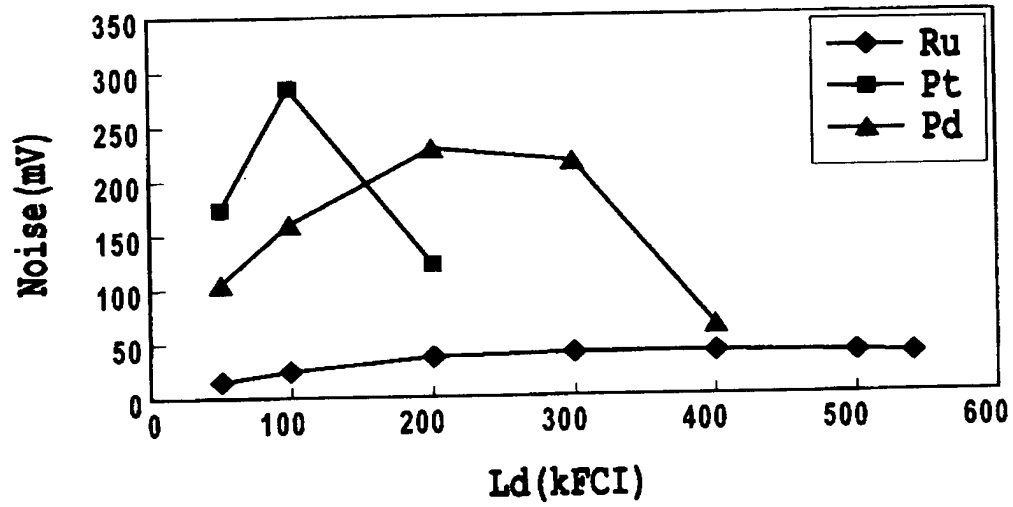


(b)

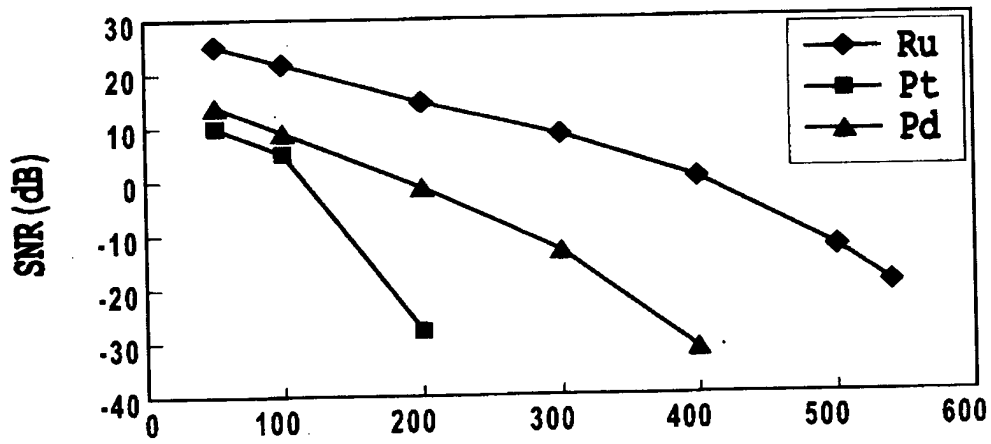


【図 17】

(a)

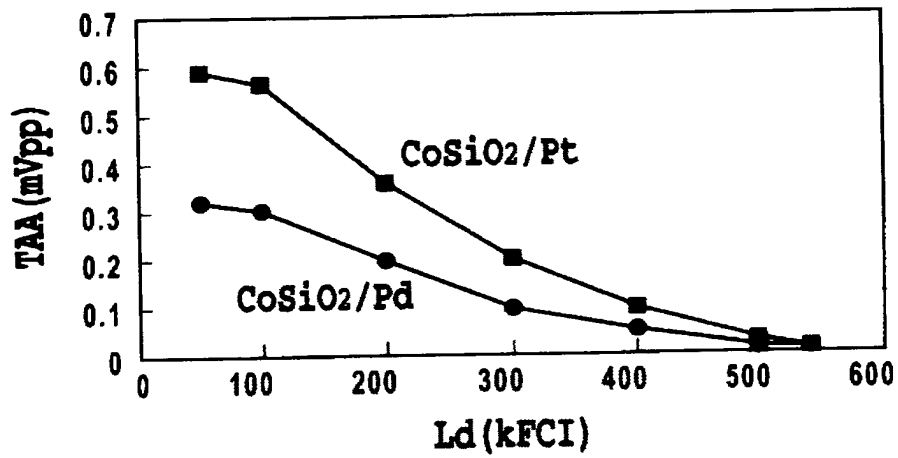


(b)

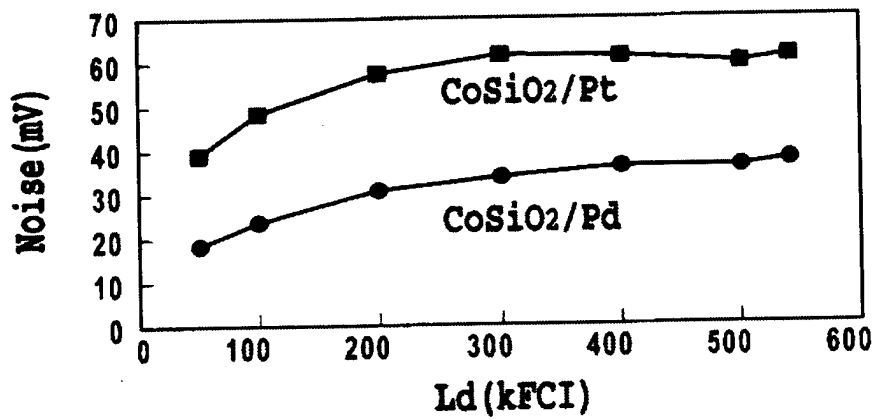


【図 18】

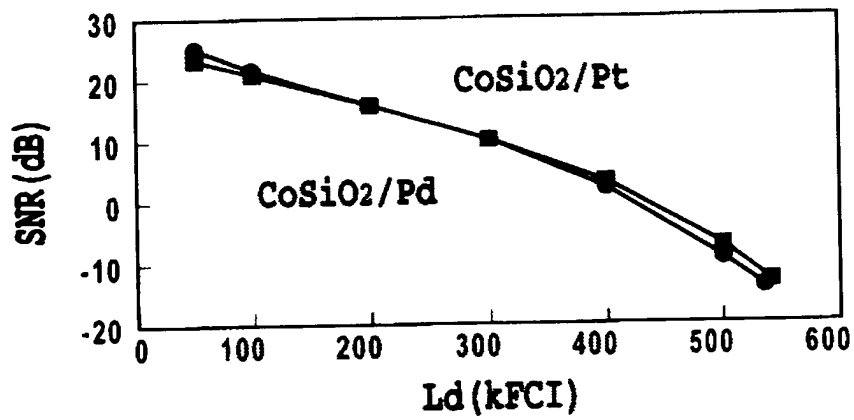
(a)



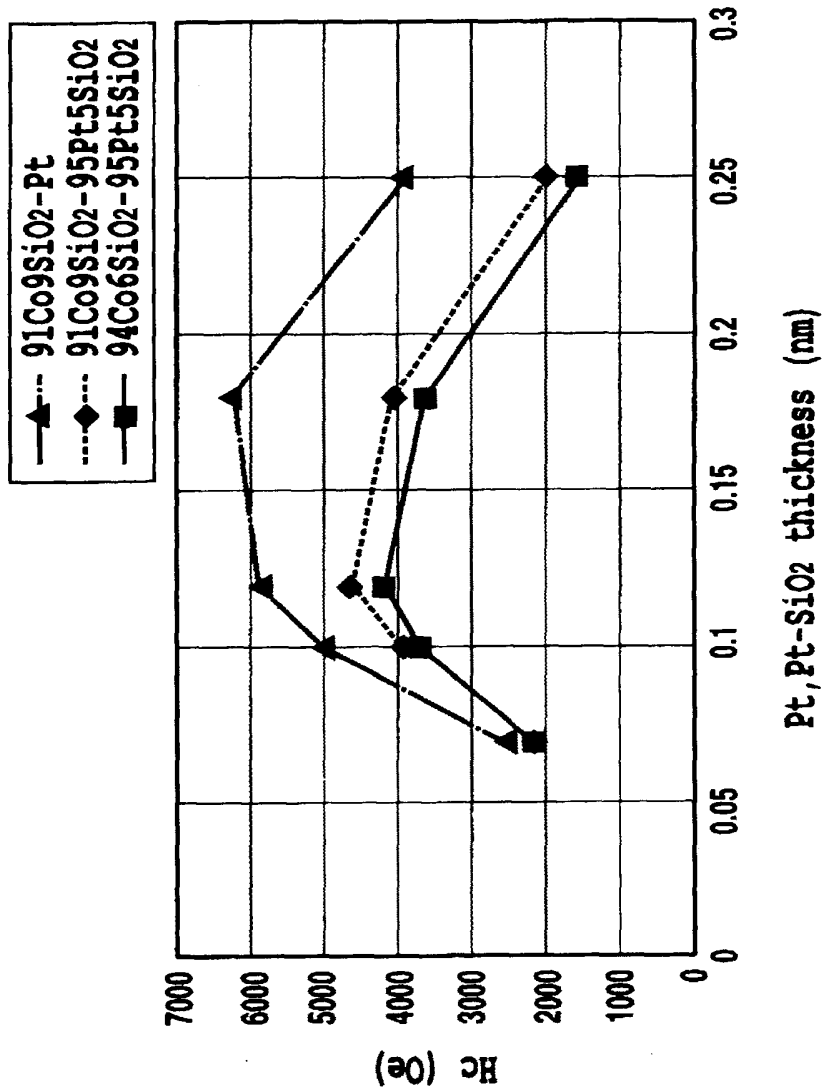
(b)



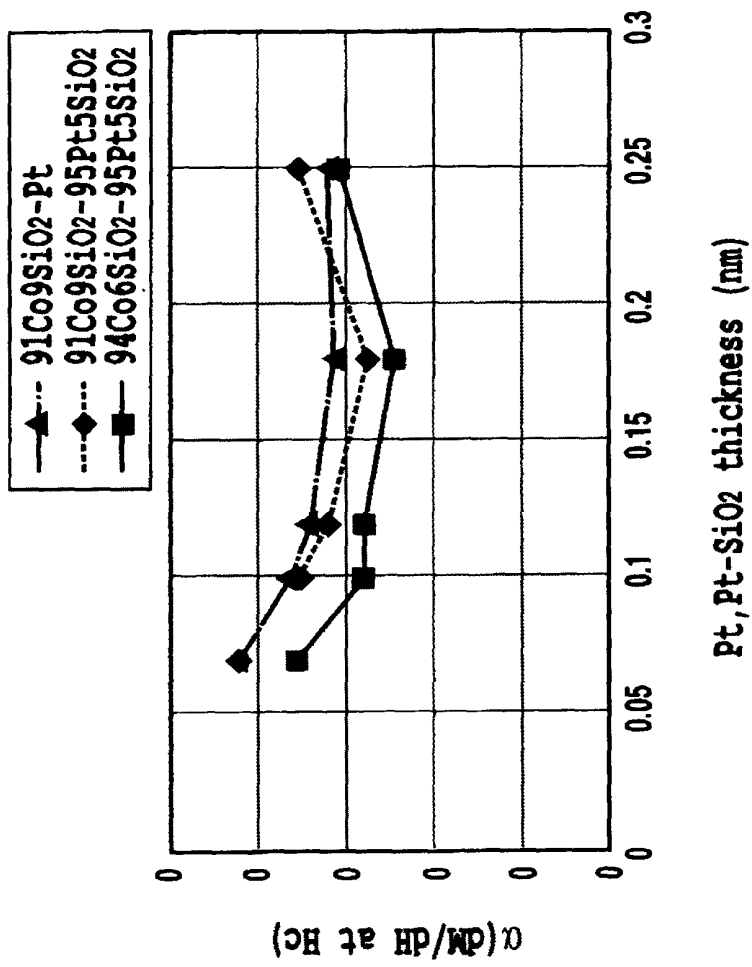
(c)



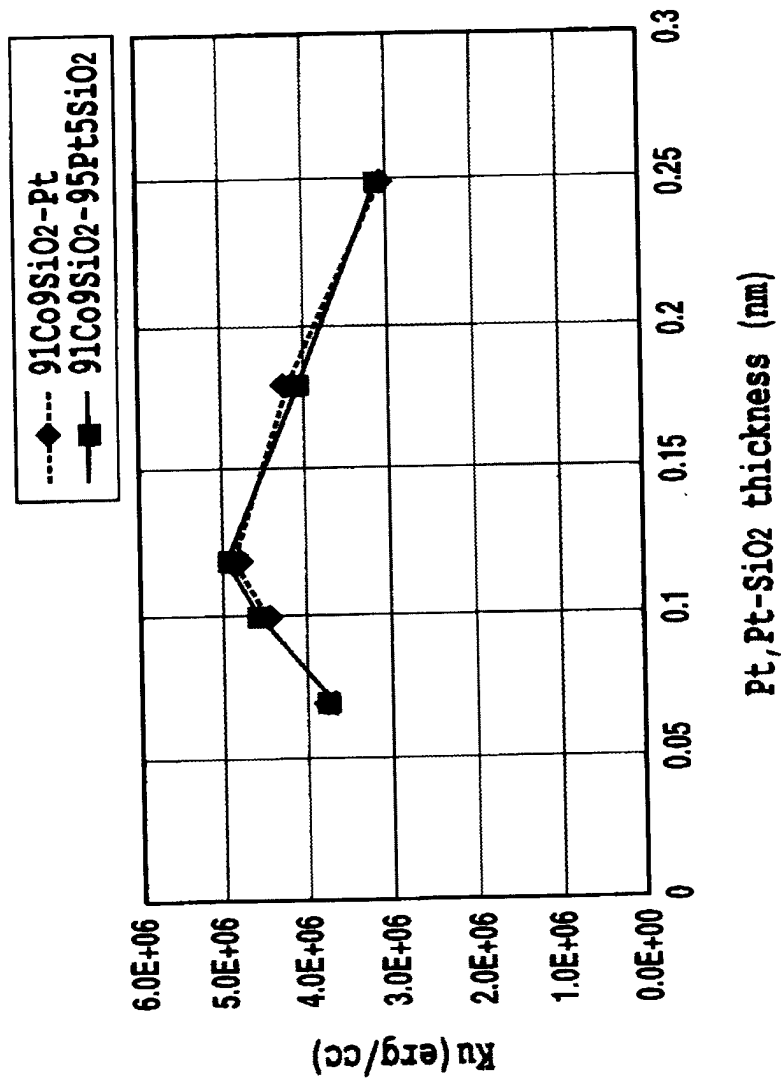
【図19】



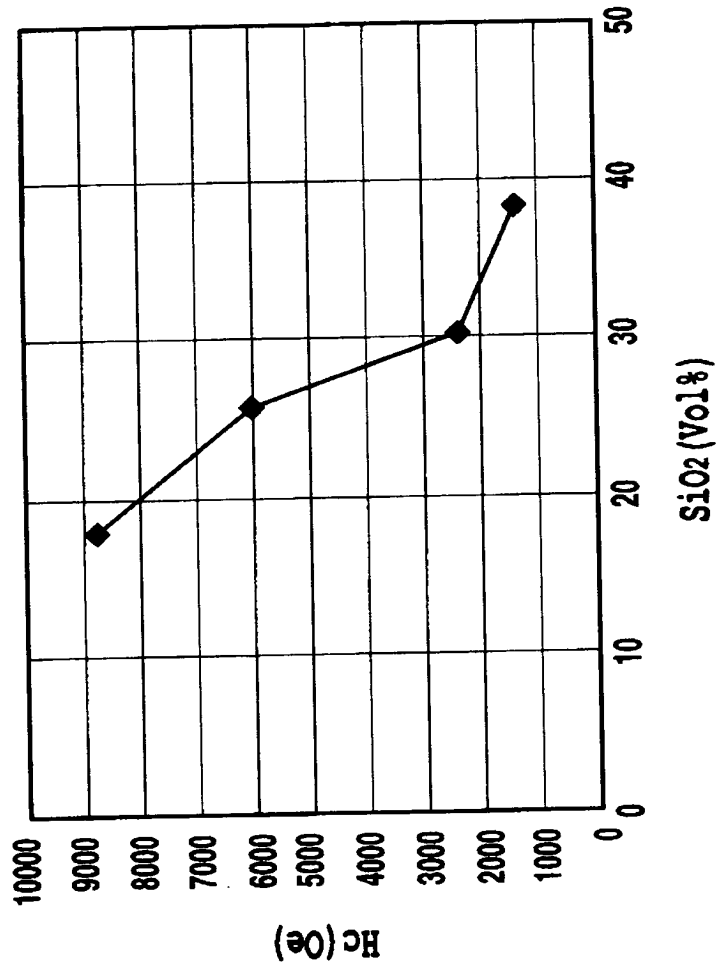
【図 20】



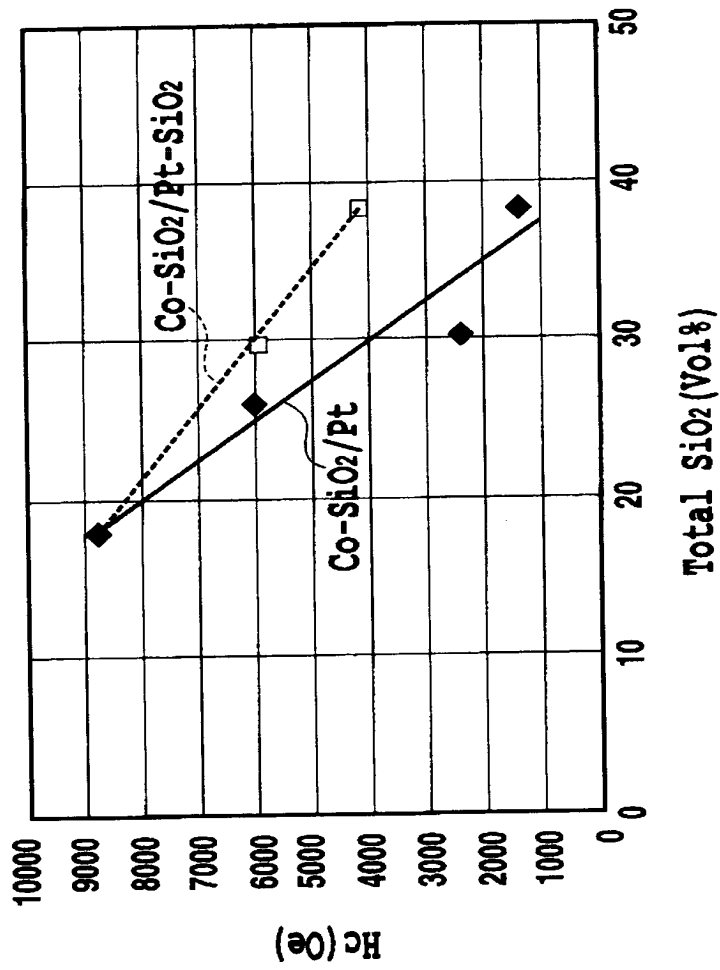
【図 21】



【図 22】



【図 23】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高記録密度で記録再生特性に優れる垂直磁気記録媒体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 磁性層 6 を第 1 の磁性層 6 a である C o 層と第 2 の磁性層 6 b である P t 層（または P d 層）とを多層に積層させた多層積層膜で基本構成し、かつ、これら C o 層と P t 層（または P d 層）の双方もしくは何れか一方に、R u、T a、N b、M o、M n、C r、S i、N i のうちの少なくとも 1 種類の金属元素または金属酸化物を 1 ～ 1 5 m o l % の濃度範囲で添加させた。そして、磁性層 6 を構成する磁性粒相互間の磁氣的相互作用を小さくするために設けられた R u 膜などの下地層 5 の上に磁性層 6 を形成するようにした。また、磁性層 6 の成膜に先立って下地層 5 の表面に酸素吸着処理を施して、磁性層 6 の磁性粒間の磁氣的相互作用を抑制するようにした。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-144092
受付番号	50300846800
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年 5月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005234
【住所又は居所】	神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
【氏名又は名称】	富士電機株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100077481
【住所又は居所】	東京都港区赤坂2丁目6番20号 谷・阿部特許事務所
【氏名又は名称】	谷 義一

【選任した代理人】

【識別番号】	100088915
【住所又は居所】	東京都港区赤坂2丁目6番20号 谷・阿部特許事務所
【氏名又は名称】	阿部 和夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 3 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 5 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

氏 名 富士電機株式会社